

Reaktionen von Trialkylaluminium
mit Alkalimetallen
und ungesättigten Kohlenwasserstoffen

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

von
Josif Čuljković
aus Belgrad/Jugoslawien

1969
—



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546621_0017

Reaktionen von Trialkylaluminium
mit Alkalimetallen
und ungesättigten Kohlenwasserstoffen

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

von
Josif Čuljković
aus Belgrad/Jugoslawien

1969



Referent: Prof. Dr. G. Wilke
Korreferent: Prof. Dr. H. Musso
Tag der mündlichen Prüfung: 22. März 1969

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Anleitung von Herrn Dr. H. Lehmkuhl im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim a.d. Ruhr ausgeführt.

Herrn Dr. rer.nat. Herbert Lehmkuhl

danke ich vielmals für die Einführung in das Arbeitsgebiet, für wertvolle Anregungen und seine mir stets gewährte freundliche Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit.

Den Direktoren des Instituts,

Herrn Professor Dr. Karl Ziegler und

Herrn Professor Dr. Günther Wilke

danke ich für die großzügige Förderung meiner Arbeit.

Für die Vermessung und Interpretation der Massen-, Infrarot-,
und ^1H -NMR-Spektren, sowie für die gaschromatographischen
Analysen danke ich den Herren Dr. D. Henneberg, Dr. E.G.
Hoffmann, Dr. G. Schomburg und ihren Mitarbeitern.

Meinen lieben Eltern

INHALTSVERZEICHNIS

ALLGEMEINER TEIL

Seite

I. Einführung	1
II. Reaktionen von Alkylaluminium-Verbindungen mit Alkalimetallen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen	
1. <u>Mit Monoolefinen</u>	
1.1. Mit Äthylen	6
1.2. Mit Styrol	8
1.3. Mit trans-Stilben	12
2. Mit 1,2-Diphenyläthin (Tolan)	13
3. <u>Mit Diolefinen</u>	
3.1. Mit Allen	15
3.2. Mit Butadien	17
3.2.1. Natrium-1,4-(dimethylaluminium)-buten-(2)	
3.2.1.1 Struktur	20
3.2.1.2 Reaktionen	26
3.2.2. Das Verhalten von Li und K gegenüber AlEt_3	33
3.2.3 Die Reaktion von K(Hg)_x mit AlR_3 und Butadien	41
3.2.4. Die Reaktion von Na mit AlR_3 und Butadien in Benzol	42
3.3. Reaktionen von Alkalimetall, AlR_3 und Homologen des Butadiens	44
3.3.1. Mit Isopren	45
3.3.2 Mit Pantadien-(1,3)	46

	<u>Seite</u>
3.3.3	Mit 2,3-Dimethylbutadien-(1,3) 48
3.3.4	Mit Myrcen 49
3.4.	Die Elektrolyse von NaAlR_4 bei Gegenwart von Butadien bzw. Myrcen 53
3.4.1	Bei Gegenwart von Butadien 53
3.4.2	Bei Gegenwart von Myrcen 55
4.	<u>Reaktionen mit konjugierten cyclischen Dienen</u>
4.1.	Mit Cyclopentadien 56
4.2	Mit Cyclooctatetraen 57
4.3.	Mit Cyclooctadien-(1,3) 58
III.	Zusammenfassung 62

EXPERIMENTELLER TEIL

5.	<u>Allgemeine Hinweise</u>	
5.1	Darstellung und Reinigung der Ausgangs- stoffe	65
5.2	Analysenverfahren	
5.2.1	Aluminium-Bestimmung	66
5.2.2	Alkalimetall-Bestimmung	
5.2.2.1	In Komplexen	67
5.2.2.2	In Amalgamen	67
5.2.3	Halogen-Bestimmung	67
5.2.4	Bestimmung der an Al gebundenen Kohlen- wasserstoffreste	67
5.2.4.1	Alkoholyse	67
5.2.4.2	Hydrolyse	68

6.	<u>Reaktion von AlMe_3, Alkalimetall und Äthylen</u>	
6.1	Mit Lithium	69
6.2	Mit Natrium	69
6.3	Mit Kalium	70
7.	<u>Reaktion von AlR_3, Kalium und Styrol</u>	
7.1	Mit Trimethylaluminium	70
7.2	Mit Triäthylaluminium	
7.2.1	Styrol und AlEt_3 vorgelegt	71
7.2.2	AlEt_3 vorgelegt und Styrol zugetropft	74
7.2.3	Styrol vorgelegt und AlEt_3 zugetropft	76
7.3	Mit Kaliumamalgam und Triäthylaluminium	79
8.	<u>Reaktion von AlEt_3, Na und trans-Stilben</u>	
8.1	In THF	80
8.2	In Benzol	82
9.	<u>Reaktion von AlEt_3, Natrium und Tolan</u>	82
10.	<u>Reaktion von AlMe_3 und Allen</u>	84
11.	<u>Reaktion von AlR_3, Alkalimetall und</u> <u>Butadien</u>	
11.1	Mit Natrium und Trimethylaluminium in THF	85
11.1.1	Reaktionen von (VI)	86

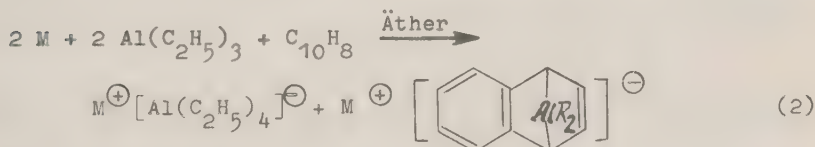
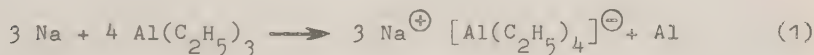
	<u>Seite</u>
11.1.1.1	Umkristallisation von (VI) 86
11.1.1.2	Abziehen des THF aus (VI).4 THF 89
11.1.1.3	Reaktion von (VI) mit Methyljodid 89
11.1.1.4	Oxydation von (VI) 89
11.1.1.5	Reaktion von (VI) mit Dimethylaluminium- chlorid 90
11.2	Mit Kalium und Trimethylaluminium in THF 91
11.3	Allgemeine Beschreibung der in der Tabel- le 6 dargestellten Umsetzungen 92
11.3.1	a) Mit Li, AlEt_3 in THF 94
11.3.2	b) Mit Na, AlMe_3 in Äther 95
11.3.3	c) mit Na, AlEt_3 in THF 96
11.3.4	d) Mit K, AlMe_3 in Äther 97
11.3.5	e) Mit K, AlEt_3 in THF 99
11.4	Mit Kaliumamalgam und Triäthylaluminium 100
11.5	Mit Natrium und AlEt_3 in Benzol 101
11.6	Mit Natrium und $\text{AlEt}_3 \cdot \text{THF}$ in Benzol 101
12.	<u>Reaktion von Trialkylaluminium, Alkali- metall und Isopren</u>
12.1	Mit Natrium und Trimethylaluminium in THF 103
12.2	Mit Kaliumamalgam und Triäthylaluminium 104
12.3	Mit Natrium und Triäthylaluminium in Benzol 105
13.	<u>Reaktion von AlMe_3, Na und Pentadien-(1,3)</u> 107
14.	<u>Reaktion von AlMe_3, Na und 2,3-Dimethyl- butadien</u> 109
15.	<u>Reaktion von AlEt_3, Na und Myrcen</u> 110

16.	<u>Elektrolyse von NaAlR_4 bei Gegenwart von</u>	
16.1	Butadien	112
16.2	Myrcen	114
17.	<u>Reaktion von AlR_3, Alkalimetall und Cyclo-</u> <u>pentadien</u>	
17.1	Mit AlEt_3 und Natrium	115
17.2	Mit AlMe_3 und Kalium	116
18.	<u>Reaktion von Alkalicyclopentadienyl mit AlR_3</u>	
18.1	Mit Cyclopentadienylnatrium und AlMe_3	117
18.2	Mit Cyclopentadienylnatrium und AlEt_3	117
18.3	Mit Cyclopentadienylkalium und AlMe_3	118
18.4	Mit Cyclopentadienylkalium und AlEt_3	119
19.	<u>Reaktion von AlEt_3 mit Na und Cyclooctatetraen</u>	119
20.	<u>Reaktion von Dinatriumcyclooctatetraen mit AlR_3</u>	
20.1	Mit Trimethylaluminium in THF	121
20.2	Mit Triäthylaluminium in Benzol	121
21.	<u>Reaktion von AlMe_3, Kalium und Cyclooctadien-(1,3)</u>	
21.1	In THF	122
21.2	In Äther	126
IV.	Literaturverzeichnis	128

Allgemeiner Teil

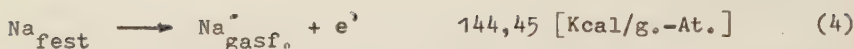
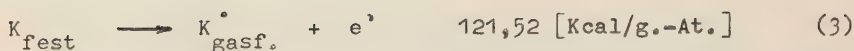
I. Einführung

H. Lehmkuhl ¹⁾ hat die Reaktion von Trialkylaluminium mit Alkalimetallen und aromatischen Kohlenwasserstoffen untersucht. Während Natrium mit Triäthylaluminium oder mit dessen Ätheraten bei Abwesenheit eines Aromaten Natriumtetraäthylaluminium und Aluminiummetall bildet ²⁾ (1), unterbleibt bei der Umsetzung in Äthern in Gegenwart von Naphthalin die Ausscheidung von Aluminium. Man erhält neben Natriumtetraäthylaluminium eine gelbe, in THF, Diäthyläther und Benzol schwerlösliche Komplexverbindung mit der Struktur eines Derivates des 1,4-Dihydronaphthalins (2):



(M = Na, K, Li)

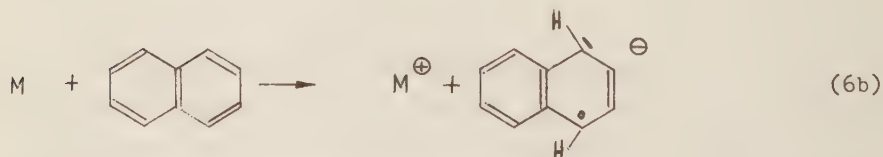
Solange man in Äthern als Lösungsmittel arbeitet, sind Natrium und Kalium gleichwertig. In Benzol als Lösungsmittel reagiert nur noch Kalium mit Mischungen von Triäthylaluminium und Naphthalin im Sinne der Reaktion (2), mit Natrium läuft Reaktion (2) ohne Teilnahme des Naphthalins ab. Der Grund für das unterschiedliche Verhalten beider Alkalimetalle, je nachdem, ob man in Äthern oder in einem unpolaren Lösungsmittel arbeitet, liegt in der beim Kalium im Vergleich zum Natrium um ca. 23 kcal geringeren Ionisierungsenergie (Gleichungen 3 und 4).



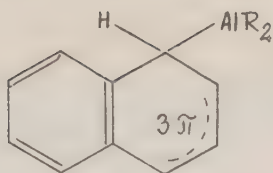
Arbeitet man in Äthern, die in der Lage sind, die Alkali-Ionen zu solvatisieren, so erniedrigt sich der für die Ionisierung aufzuwendende Energiebetrag um die Solvatationsenergie. Diese ist beim Na-Ion größer als beim K-Ion. Lehmkuhl¹⁾ formuliert den Reaktionsmechanismus unter Einbeziehung des elektrolytischen Dissoziationsgleichgewichts des Trialkylaluminiums:



Ob die erste Elektronenübertragung vom Alkalimetall über die Reaktionswege (6a), (6b) oder (6c) erfolgt, kann noch nicht endgültig entschieden werden:

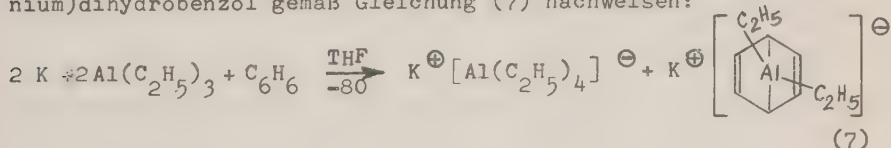


Die Reaktionen (6a) und (6b) würden nach Addition des elektronenaffinen Naphthalins bzw. des Diäthylaluminiumskations zu einem identischen Zwischenprodukt

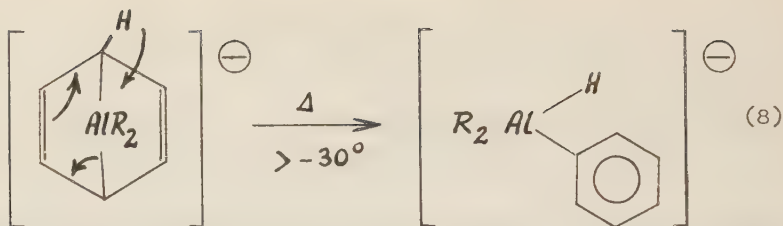


führen, das nach Aufnahme eines weiteren Elektrons vom Alkali-
metall in das komplexe Endprodukt übergehen würde. Das Zwi-
schenprodukt nach Gleichung (6c) würde durch Addition von
Naphthalin gleich zum Endzustand führen. Neuere Untersuchungen³⁾
deuten darauf hin, daß je nach Alkalimetall, Solvens und Elek-
tronenaffinität des Kohlenwasserstoffs alle 3 möglichen Reak-
tionen ablaufen. Vorgefertigte Lösungen von Natrium-Naphthalin
reagieren nicht im Sinne der Reaktionsgleichung (2). H. Lehm-
kuhl hatte gefunden, daß die Stabilität der Alkali-(dialkyl-
aluminium)dihydroaromaten mit zunehmender Elektronenaffinität
des eingesetzten aromatischen Kohlenwasserstoffs in der Reihe
Benzol < Biphenyl < Naphthalin < Anthracen steigt.

Mischungen von Kalium mit Triäthylaluminium in THF reagieren bei
-80°C auch mit Benzol.¹⁾ Man kann einen der Umsetzung mit
Naphthalin analogen Reaktionsverlauf zum Kalium(diäthylalumi-
nium)dihydrobenzol gemäß Gleichung (7) nachweisen:



Die komplexe Dihydrobenzolverbindung ist unbeständig und lagert
sich beim Erwärmen auf oberhalb -30°, unter Wanderung eines
Hydrid-Wasserstoffes an das Aluminium und Rearomatisierung des
Dihydrobenzols zum Phenylrest, um:



Es läßt sich aus der Hückel'schen MO-Theorie ableiten, daß 1,3-Butadien die gleiche Elektronenaffinität besitzt wie Naphthalin. ⁴⁾ Die Energie des niedrigsten nicht besetzten antibindenden Molekül-orbitals ist

$$E = \alpha_0 + m_{m+1} \beta_0 \quad (9)$$

α_0 und β_0 sind konstante Größe, m_{m+1} ist eine für den Kohlenwasserstoff charakteristische Größe ⁴⁾. Da bei der Elektronenaufnahme durch den Kohlenwasserstoff das neueintretende Elektron im energetisch niedrigsten antibindenden Molekül-orbital aufgenommen wird, besteht eine direkte Proportionalität zwischen der Größe m_{m+1} und der Elektronenaffinität ⁵⁾, letztere ist charakterisiert durch das meßbare polarographische Reduktionspotential ⁶⁾ (Tabelle 1).

Tabelle 1'

Energiewerte für das niedrigste unbesetzte, antibindende Molekülorbital und polarographische Halbstufenpotentiale einiger ungesättigter Kohlenwasserstoffe ⁶⁾

Kohlenwasserstoff	$- m_{m+1}^*$	$- E_{1/2}^{**} [V]$
Äthylen	1,0	-
Benzol	1,0	-
Styrol	0,662	2,37
Butadien	0,618	2,63
Naphthalin	0,618	2,50
Stilben	0,504	2,16
Anthracen	0,414	1,96
Tolan		2,19

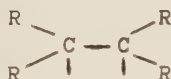
*) $E = \alpha_0 + m_{m+1} \beta_0$

**) gemessen gegen eine gesättigte Kalomel-Elektrode in Dioxan-Wasser-Gemisch (3 : 1).

Aus den vergleichbaren Elektronenaffinitäten von Äthylen und Benzol, von Phenyl-substituierten Äthylenen und von konjugierten Diolefinen und Naphthalin bzw. Anthracen ergab sich als Problemstellung der vorliegenden Arbeit, das Verhalten dieser Kohlenwasserstoffe und einer Reihe ähnlicher Verbindungen bei der Reaktion von Alkalimetallen mit Trialkylaluminium zu studieren. Dabei war von vornherein mit beträchtlichen Schwierigkeiten folgender Art zu rechnen:

- 1) Die zwangsläufig anfallenden Mischungen von Alkali-tetra-alkylaluminium und Alkali-(dialkylaluminium)dihydrokohlenwasserstoff werden sich häufig nicht in die Komponenten trennen lassen;
- 2) Alkalimetalle vermögen konjugierte Diolefine, beispielsweise Butadien, und auch Phenyl-substituierte Äthylene in Oligomere oder Polymere zu verwandeln und
- 3) werden durch Kombination der bifunktionellen Dialkylaluminiumgruppe $\left[\begin{array}{c} R \\ | \\ - Al - \\ | \\ R \end{array} \right]^\ominus$ mit den bifunktionellen Kohlenwasser-

stoffresten



Verknüpfungen zu höher-molekularen Verbindungen möglich sein, die eine Aufarbeitung der Reaktionsmischungen erschweren werden.

II. Reaktionen von Alkylaluminium-verbindungen mit Alkalimetallen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen

1. Mit Monoolefinen

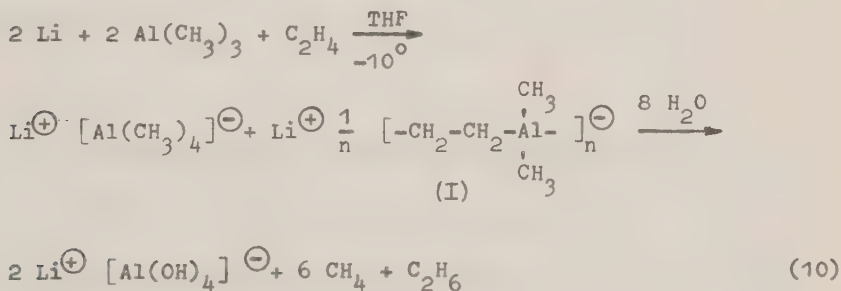
1.1 Mit Äthylen

Um der Systematik willen soll hier zunächst das Verhalten des Äthylens behandelt werden, obwohl von diesem wegen seiner relativ geringen Elektronenaffinität wenig befriedigende Ergebnisse zu erwarten waren und auch tatsächlich erhalten worden sind. Reaktionen von Natrium oder Kalium mit Äthylen sind bisher nicht bekannt, auch unter den Bedingungen der Birch-Hückel-

Reduktion scheint Äthylen nicht hydriert zu werden.

Aus Versuchsansätzen von Trimethylaluminium mit Natrium oder Kalium in THF bei -10° , in die Äthylen eingeleitet wurde, fiel Aluminiummetall aus. Augenscheinlich war hier Reaktion (1) die Hauptreaktion.

Ansätze mit Lithium als Alkalimetall blieben dagegen hell und schieden kein Aluminium aus. Die nicht weiter aufgetrennte Reaktionsmischung ergab nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und Trocknen bei $100^{\circ}/0,001$ Torr ein farbloses Pulver als Rückstand, das bei der Hydrolyse Methan und Äthan im Molverhältnis 6,5 : 1 ergab. Das nach Reaktionsgleichung (10) erwartete Verhältnis ist 6 : 1.



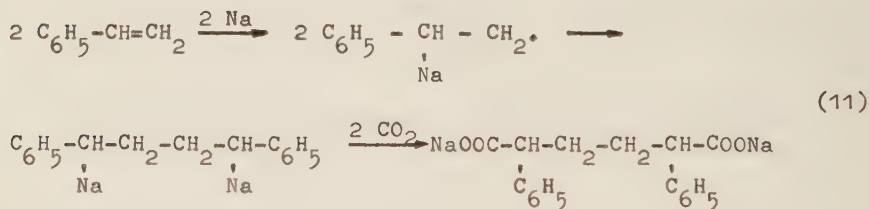
Mit D_2O entstand Dideuterioäthan, das jedoch etwa 30 % Monodeuterioäthan enthielt.

Die Reaktionsprodukte mit Natrium und Kalium gaben bei der Hydrolyse neben Methan nur wenig Äthan (17,3 : 1 bzw. 13,8 : 1). Lithium scheint im Falle der Reaktion mit Äthylen am besten geeignet zu sein, denn beim Lithium muß zwar für die Ionisierung die höchste Ionisierungsarbeit aufgebracht werden, das Lithium-Ion hat aber gleichzeitig auch die größte Solvatationsenergie.

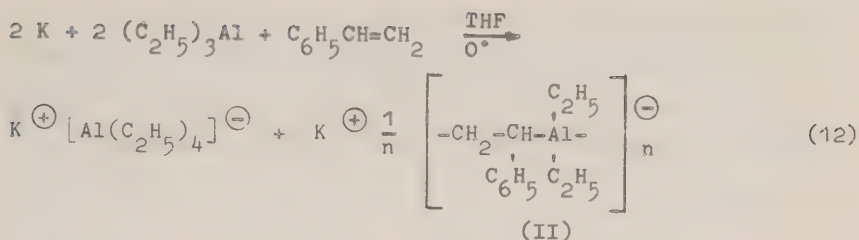
Im Vergleich zu den Natrium- und Kalium-Verbindungen ist $\text{Li}^+ [\text{AlR}_4]^-$ offenbar weniger polar. Das äußert sich z.B. in der Sublimierbarkeit des Lithiumtetraäthylaluminiums ⁷⁾ und mag einen zusätzlichen Energiegewinn bieten.

1.2 Mit Styrol

Alkalimetalle ¹⁶⁾ und Alkali-naphthalin ⁸⁾ initiieren die Polymerisation von Styrol. Das als Zwischenstufe der Polymerisation auftretende Dianion des dimeren Styrols läßt sich als Dinatriumsalz der 2,5-Diphenyladipinsäure abfangen, wenn man in eine Reaktionsmischung von Styrol mit Natrium in Diäthoxyäthan bei -40° bis -50° trockenes Kohlendioxid einleitet. ⁹⁾

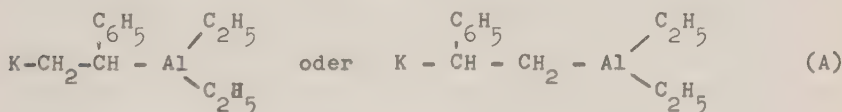


Gibt man zu einer Lösung von Triäthylaluminium und frisch destilliertem Styrol in wenig THF Kalium in kleinen Stücken zu, so geht unter Erwärmung der Mischung das Kalium rasch in Lösung und die nach Gleichung (12) gebildete Komplexverbindung (II) fällt als weißer Niederschlag aus. Wenn man in viel THF arbeitet, bleibt die Verbindung (II) gelöst. Nach Abdampfen des Lösungsmittels und anschließendem Extrahieren des Rückstandes mit Äther, läßt sich dann (II) als in Äther nur wenig löslicher Extraktionsrückstand gewinnen.



Bei der Hydrolyse von (II) entstehen Äthan und Äthylbenzol.

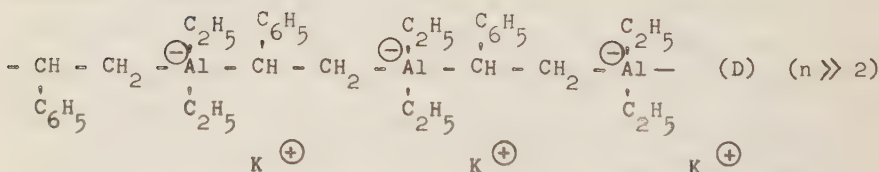
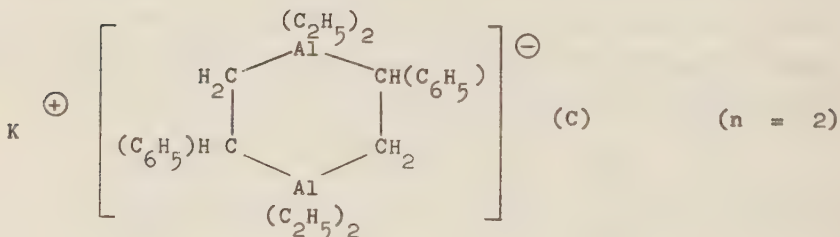
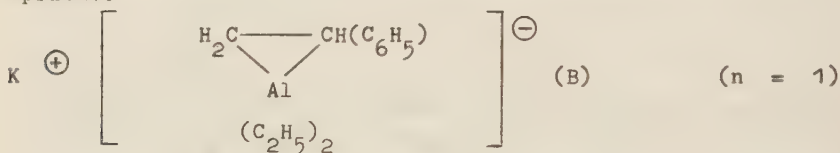
Von den für (II) denkbaren Strukturen ist die eines Kaliumalkyls (A) unwahrscheinlich, da in allen, bisher bekannten Fällen Kaliumalkyle mit Triorganoaluminium zu Kalium-tetraorganoaluminium-Verbindungen reagieren.¹⁰⁾



Außerdem sollte das in der Struktur (A) koordinativ ungesättigte Aluminium 1 Mol Äther sehr fest binden. Trialkylaluminium-Verbindungen bilden mit Äthern sehr stabile Ätherate und Struktur (A) ist vom Aluminium aus betrachtet eine Trialkylaluminium-Verbindung. Diese Ätherate sind im Normalfall als solche unzerlegt destillierbar, bei sehr hoch siedenden Aluminium-Verbindungen, beispielsweise beim Triphenylaluminiumätherat, läßt sich Diäthyläther erst beim Erhitzen auf 160-200° abspalten.¹¹⁾

Alkali-tetra-organo-aluminium-Verbindungen, beispielsweise Natriumtetraäthylaluminium, denen die Strukturen (B) oder (C) entsprechen, sind auch in der Lage 1 oder mehrere Moleküle Äther anzulagern - offenbar durch Solvation des Alkaliions^{12) 13)} - dieser Äther läßt sich jedoch je nach Art des

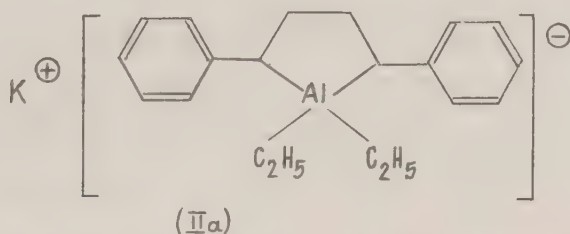
Äthers zwischen 20 und 90° bei 10-0,001 Torr abziehen. Die Verbindung (II) verliert dementsprechend gebundenen Äther (THF) spätestens beim Erwärmen auf 80°/0,001 Torr, was für die Strukturen (B), (C) oder (D) als Alkali-tetra-organo-aluminium spricht:



Wegen der Unlöslichkeit in Benzol oder Cyclohexan oder anderen geeigneten Lösungsmitteln waren kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen nicht möglich. Zwischen den Strukturen (B), (C) oder (D) konnte bisher nicht unterschieden werden.

Aus dem nach dem Abfiltrieren von (II) erhaltenen Filtrat läßt sich nach Abdampfen des Lösungsmittels und Extraktion des ge-

bildeten Kaliumtetraäthylaluminiums mit Benzol die Komplexverbindung (IIa), die in Benzol unlöslich ist, gewinnen. Das Auftreten dieser Verbindung deutet darauf hin, daß neben der Bildung von (II) ein beträchtlicher Teil des Styrols während der Reaktion dimerisierte und den Komplex (IIa) bildete.



Arbeitet man während der Reaktion mit einer geringen Konzentration an Styrol, in dem man dieses entsprechend dem Fortgang der Reaktion in eine Mischung von Kalium mit Triäthylaluminium eintropfen läßt, so läßt sich die Bildung dimerer Reaktionsprodukte weitgehend unterdrücken. Man erhält (II) in 45 % Ausbeute, wobei nach Gleichung (12) maximal 50 % möglich sind. Wird dagegen bei umgekehrter Reaktionsführung Triäthylaluminium in eine Mischung von Kalium und Styrol eingetropft, so erhält man nach der Hydrolyse der Reaktionsmischung neben Äthylbenzol 1,4-Diphenylbutan und höhere Dihydroooligomere ($n = 3$ bis 6) des Styrols. Im Folgenden sind die relativen Verhältnisse zwischen den Reaktionsprodukten in Abhängigkeit von den drei oben beschriebenen Arbeitsweisen zusammengefaßt:

a) Eine Mischung von Triäthylaluminium und Styrol vorgelegt:

58 % (II) und 42 % (IIa)

b) Triäthylaluminium vorgelegt, Styrol zugetropft:

100 % (II)

c) Styrol vorgelegt, Triäthylaluminium zugetropft:

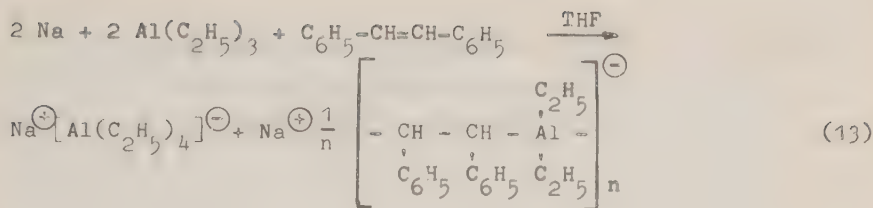
58 % (II) und 42 % einer Mischung von (IIa)
und Reaktionsprodukten mit Oligomeren des Styrols.

Ganz entsprechend führt die Umsetzung von Lithium oder Natrium mit Styrol und Trimethylsiliziumchlorid je nach dem angewandten Molverhältnis von Styrol : Siliziumverbindung entweder zum 1-Phenyl-1,2-bis-(trimethylsilyl)-äthan (Molverhältnis 1 : 4) oder fast ausschließlich zum 1,4-Diphenyl-1,4-bis(trimethylsilyl)-butan (beim Molverhältnis 1 : 1). ¹⁴⁾

1.3 Mit trans-Stilben

In ihrer ersten grundlegenden Arbeit über die Addition von Alkalimetallen an Mehrfachbindungen haben W. Schlenk und Mitarbeiter ^{15) 16)} bereits 1914 das Dinatriumsalz des Stilbens durch Umsetzung von Natriumsand mit Stilben in Diäthyläther erhalten.

Versetzt man eine Lösung von Triäthylaluminium und trans-Stilben im Molverhältnis 2 : 1 in THF portionsweise mit Natriumstücken, so färbt sich die Lösung zunächst gelb und später dunkelrot. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der viskose Rückstand auf 9070,001 Torr erhitzt, um das an Natriumtetraäthylaluminium gebundene THF abzuspalten. Anschließend wurde mit Benzol aufgeköcht und der zurückbleibende weiße Niederschlag von (III) von der heißen, rotgefärbten Lösung abfiltriert. Die Ausbeute an nach Reaktion (13) gebildetem (III) war 20 - 35 %, bezogen auf eingesetztes Natrium.



(III)

Die Verbindung (III) gibt bei der Hydrolyse Äthan und 1,2-Diphenyläthan. Die Größe von n und damit die Frage, ob es sich um eine Dreiring-, Sechsring- oder um eine Struktur mit hochmolekularem Anion handelt, konnte im Rahmen dieser Arbeit bisher nicht geklärt werden.

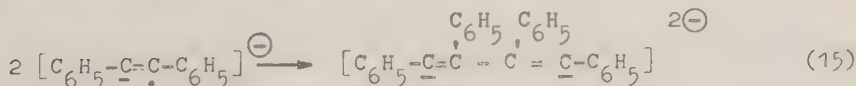
2. Mit 1,2-Diphenyl-äthin (Tolan)

Tolan ist elektronenaffiner als Anthracen (siehe Tabelle 1), es läßt sich daher mit alkali-anthracen entsprechend Reaktionsgleichung (14) in sein Mono-anion überführen: 17)



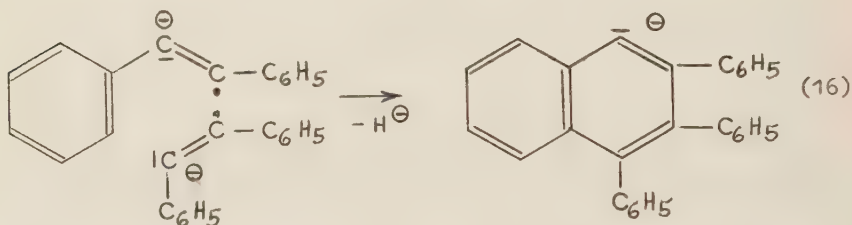
(M = Alkalimetall, ArH = Anthracen)

Das Monoanion dimerisiert sich rasch zum Dianion:



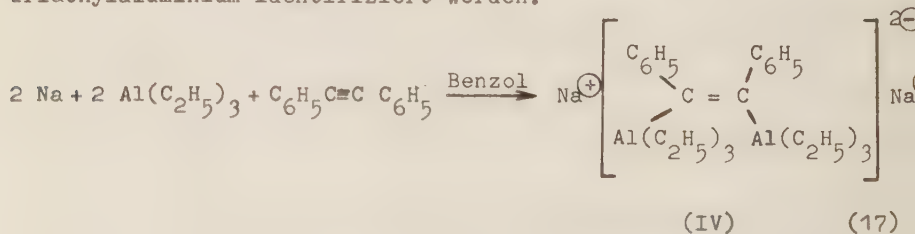
Durch Hydrolyse wird Tetraphenylbutadien erhalten. Zum gleichen Reaktionsprodukt gelangt man, wenn Tolan und Lithium im

Molverhältnis 1:1 umgesetzt werden. Arbeitet man mit Lithium im Überschuß, so ist das Hauptprodukt wahrscheinlich 1,2,3-Triphenylnaphthalin (18) 17)



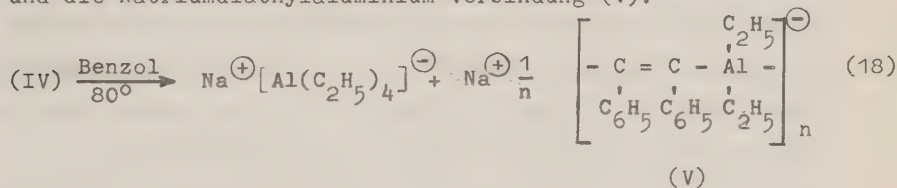
Wegen der großen Elektronenaffinität des Tolans sollte zunächst geprüft werden, ob die Reaktion von Natrium mit Tolan und Triäthylaluminium auch bei Abwesenheit eines Äthers ohne Ausscheidung von Aluminium, also ohne die Nebenreaktion (1) ablaufen würde. Ein ähnlicher Versuch war auch mit dem weniger elektronenaffinen Stilben gemacht worden, dort war jedoch während der Reaktion sehr viel Aluminiummetall ausgeschieden worden.

Mit Tolan als Reaktionspartner und in Benzol als Lösungsmittel fiel kein Aluminium aus, die Reaktionslösung färbte sich zunächst gelb, dann wurde ein braunes Pulver ausgeschieden, während das Natrium in Lösung ging. Der ausgefallene Niederschlag konnte als die Komplexverbindung (IV) des Tolandianions an 2 Mol Triäthylaluminium identifiziert werden.



Die Verbindung (IV) ist ein weitgehend sterisch einheitliches cis-Additionsprodukt, das bei der Hydrolyse erhaltene Stilben ist zu 93,5 % cis-Stilben. Die Addition von Trialkylaluminium an das Tolan-dianion gleicht damit formal in ihrem sterischen Verlauf der Addition von Dialkylaluminiumhydrid oder Trialkylaluminium an Alkine, die eine cis-Anlagerung ist ¹⁹⁾. Die Reaktion komplexer Alkali-trialkylaluminiumhydride an Alkine ist dagegen eine trans-Addition ²⁰⁾.

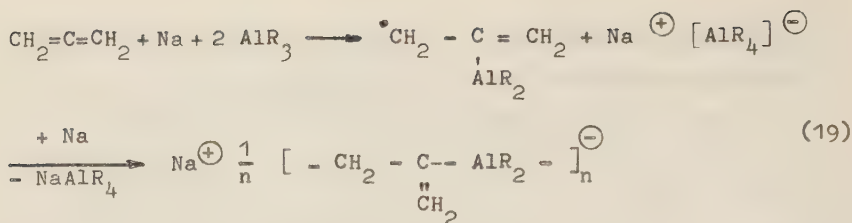
Die Ausbeute an (IV) betrug auf umgesetztes Natrium bezogen 75 %, was beweist, daß bei Gegenwart von Triäthylaluminium die Dimerisierung des Tolan-anions weitgehend unterdrückt wird. Bei längerem Kochen in heißem Benzol disproportioniert sich (IV) teilweise in lösliches Natriumtetraäthylaluminium und die Natriumdiäthylaluminium-Verbindung (V):



3. Mit Diolefinen

3.1 Mit Allen

Über die Reaktionen des Allens mit Alkalimetallen ist bisher nichts bekannt. Für die Reaktion bei Gegenwart von Trialkylaluminium-ätherat ist die Bildung eines 2-(Dialkylaluminium)-allylradikals zu erwarten, das bei weiterer Elektronenaufnahme in das komplexe Alkali-2,3-(dialkylalumino)propen-(1) entsprechend Gleichung (19) übergehen sollte.

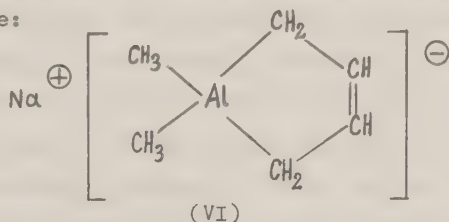


Rührt man eine Lösung von Trimethylaluminium und MAPP^R-Gas (bestehend aus 35 % Allen, 36 % Propan und 17 % Propen), aus dem das Methylacetylen durch Reaktion mit Natrium-triäthylborhydrid^{20a)} entfernt worden ist, in THF bei -80° mit Natrium, so geht in einer sehr langsamen Reaktion innerhalb einer Woche die Hälfte des eingesetzten Metalls in Lösung. Nach dem Eindampfen bleibt ein farbloser, fester Rückstand, der sich mit verschiedenen Lösungsmitteln wie Pentan, Benzol, Toluol und Diäthyläther oder THF nicht in die beiden nach Gleichung (19) erwarteten Komponenten auftrennen läßt. In Pentan, Benzol und Toluol löst sich nichts, in Äthern ist alles löslich. Die Analyse der Reaktionsmischung zeigt folgendes Ergebnis:

an Stelle eines Verhältnisses $\text{Al}:\text{Na}:\text{CH}_4:\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ von 2:2:6:1 wird ein solches von 2:2:6,5:0,63 erhalten. Das deutet darauf hin, daß zwar im Wesentlichen die Reaktion im erwarteten Sinne abgelaufen war, offenbar hatte sich jedoch durch Aluminiumausscheidung gemäß Reaktion (1) mehr Natriumtetramethylaluminium gebildet. Da das Aluminiummetall leicht von Natrium aufgenommen wird - das wird besonders dann beobachtet, wenn man geschmolzenes Natrium mit Trialkylaluminium umsetzt²¹⁾ - war die Aluminiumausscheidung offenbar übersehen worden.

3.2 Mit Butadien

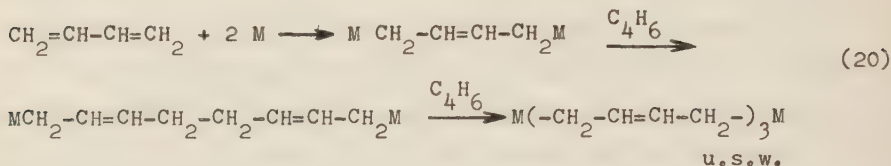
Das Studium der Reaktion von Trialkylaluminium mit Alkalimetall und Butadien war der eigentliche Ausgangspunkt dieser Arbeit. Kurz vor ihrem Beginn hatte H. Lehmkuhl ²²⁾ versucht, die Reaktion von Alkalimetall mit Trialkylaluminium und Naphthalin, die zu den eingangs erwähnten Derivaten des Dihydronaphthalins führte, auch auf das Butadien zu übertragen, da dessen Elektronenaffinität der des Naphthalins sehr ähnlich sein sollte. Lehmkuhl hatte bei diesem ersten Versuch zufällig als Trialkylaluminium die Trimethylverbindung eingesetzt. Nachdem ein Teil des Natriums in Lösung gegangen war, wurde eine Weiterreaktion dadurch verhindert, daß sich das Natrium mit einer Schicht Polymerisat aus Butadien überzog. Aus der THF-Lösung war ein kristalliner Stoff ausgefallen, für den auf Grund der Analysen und des NMR-Spektrums in THF die folgende Struktur (VI) vorgeschlagen wurde:



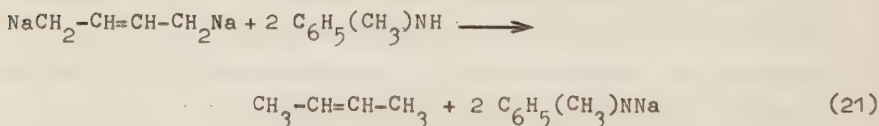
Durch die im ersten Versuch rein zufällig gewählten Reaktionsbedingungen mit einem Überschuß an Trimethylaluminium, der durch die Umkrustung eines Teiles des Natriums erreicht worden war, hatte Lehmkuhl, wie sich im Verlauf dieser Arbeit erst nach vielen Versuchen herausstellen sollte, praktisch optimale Reaktionsbedingungen für die Bildung von (VI) gehabt.

Alkalimetalle polymerisieren Butadien. K. Ziegler ²³⁾ hat für diesen Vorgang gemäß folgendem Schema eine stufenweise verlau-

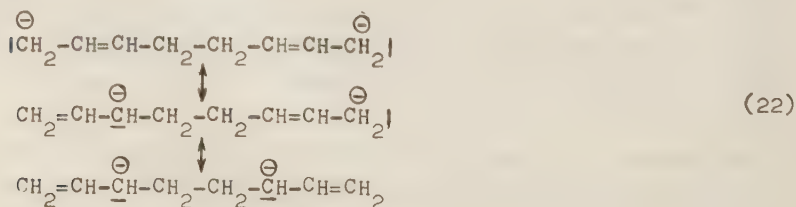
fende metallorganische Aufbaureaktion nachweisen können:



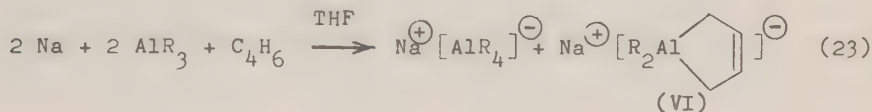
K. Ziegler und Mitarbeiter ²⁴⁾ konnten die erste "metallorganische" Reaktionsstufe abfangen, wenn sie Alkalimetall mit Butadien bei Gegenwart von Methylanilin umsetzten; es entstanden dann Buten-(2) und Natrium-methylanilid:



Bei vorsichtiger Versuchsführung kann man aus Butadien mit Natrium-naphthalin und nachfolgende Hydrolyse eine Mischung isomerer Octadiene ²⁶⁾, mit Natrium und Kohlendioxid in Dimethyläther ²⁵⁾, Äthylenglykoldiäthyläther ²⁵⁾ oder mit fl. Ammoniak ²⁶⁾ die Natriumsalze der ungesättigten Dicarbonsäuren mit 10 Kohlenstoffatomen erhalten. Die nach der Hydrierung erhaltenen Säuren Sebacinsäure, 2-Äthyl-Korksäure und 2,5-Diäthyladipinsäure stehen im Verhältnis 3,5 : 5 : 1 ²⁵⁾. Das deutet auf das Vorhandensein verschiedener Resonanzstrukturen im Dianion des dimeren Butadiens:



Bei der Reaktion der Alkalimetalle Lithium, Natrium und Kalium mit Butadien und Trialkylaluminium in THF bei -10° zeigt sich eine wesentliche Abhängigkeit der erhaltenen Reaktionsprodukte sowohl vom Alkalimetall als auch vom eingesetzten Trialkylaluminium. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 6 (S.) zusammengefaßt. Einen einigermaßen glatten Reaktionsverlauf zum Komplex (VI) entsprechend Gleichung (23) erhält man nur mit Natrium und Trimethylaluminium.



(R = CH₃)

Die Verbindung (VI) fällt, an ca. 3 Mole THF gebunden, während der Reaktion kristallin aus und kann so leicht in Ausbeuten von 35 %, bezogen auf umgesetztes Natrium, isoliert werden. (Die Ausbeute kann nach Gleichung (23) maximal 50 % betragen). Aus der Mutterlauge lassen sich durch Abdampfen des Lösungsmittels und Abdestillieren des überschüssigen Trimethylaluminium-tetrahydrofuranats 47,8 % des eingesetzten Alkalimetalls in Form von Natrium-tetramethylaluminium, das durch wenig (VI) verunreinigt ist, gewinnen.

Kristallisiert man (VI) aus heißem THF um und läßt langsam abkühlen, so erhält man große, farblose Prismen von der Zusammensetzung (VI) · 4 THF. Drei der vier gebundenen THF-Moleküle lassen sich im Vakuum bei 20° abziehen, ca. 0,5 Mol THF pro Gramm-atom Aluminiumverbindung werden sehr fest gehalten und können nur durch längeres Erhitzen auf $120^{\circ}/0,001$ Torr entfernt werden (Tabelle 3).

Tabelle 3

Temp.- und Druck-Bedingungen zur Entfernung des gebundenen THF aus (VI) . 4 THF

Zeit [Stdn.]	Temp. [°C]	Druck [Torr]	% Al	aus Al-Gehalt berechnetes Verhältnis	
				Al	: THF
0	20	760	6,57	1	: 3,98
1	20	16	9,6	1	: 2,0
18	20	0,001	15,82	1	: 0,5
5	50	0,001	15,92	1	: 0,5
15	90	0,001	16,61	1	: 0,4
15	120	0,001	19,45	1	: 0,06

3.2.1. Natrium-1,4-(dimethylaluminium)-buten-(2) (VI)

3.2.1.1. Struktur

Der Lehmkuhl'sche Strukturvorschlag für das aus Natrium, Trimethylaluminium und Butadien in THF erhaltene Reaktionsprodukt basiert auf der analytischen Zusammensetzung $\text{Na}:\text{Al}:\text{CH}_4:\text{Buten}$ von annähernd 1:1:2:0,5 und auf dem in THF-Lösung aufgenommenen NMR-Spektrum. Das Kernresonanzspektrum der bei 20°/0,1 Torr bis auf 1,5 Mol pro Mol Komplex von THF befreiten Verbindung in THF-d_8 zeigt folgende Signallagen und Aufspaltungen..

Protonen	$\tilde{\nu}$ [ppm]	Aufspaltung	Inten- sität	J [Hertz]
H _A	4,88	Triplett	2,0	J _{AX} = 6
H _X	9,45	Multiplett (Dublett)	3,8	
H ^H CH ₃	11,20	Singulett	6,2	
H _α (THF)	6,27	Triplett	5,7	
H _β (THF)	8,21	Triplett	5,5	

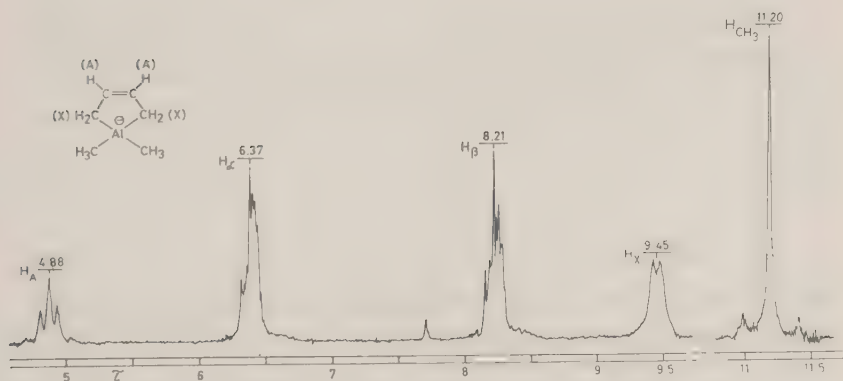


Abb. 1 ¹H-NMR-Spektrum von (VI)

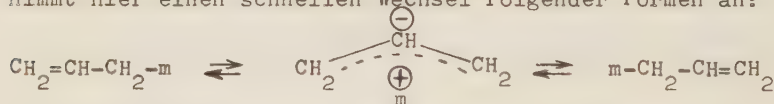
Wie für die Alkali-aluminiumtetraalkyle und auch für Alkali-1,4-(diäthylaluminium)-1,4-dihydronaphthalin nachgewiesen ¹²⁾, ist das THF sehr wahrscheinlich als Solvat an das Alkali-*ion* gebunden. Beim Umkristallisieren aus THF erhält man das Addukt mit 4 Molen THF an (VI) bei langsamem Abkühlen in bis zu 1 cm großen, völlig durchsichtigen Prismen, die beim Abziehen des THF zu Pulver zerfallen.

Nach dem Strukturvorschlag steht in (VI) die Dialkylaluminiumgruppe in Allylstellung zur Doppelbindung. Es erscheint daher an dieser Stelle ein kurzer Überblick über metallorganische Allylverbindungen sinnvoll zu sein.

Man kennt drei Arten metallorganischer Allylverbindungen und zwar:

1. σ -Allyl-metallverbindungen, deren charakteristischer Vertreter des σ -Allyl-manganpentacarbonyl $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Mn}(\text{CO})_5$ ist. Das IR-Spektrum zeigt die wenig beeinflusste C=C-Valenzschwingungsbande bei 1620 cm^{-1} .²⁹⁾ Die entsprechende Bande liegt bei Allylhalogenid bei $1640-1650 \text{ cm}^{-1}$; ³⁰⁾

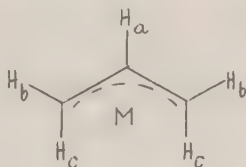
2. "dynamische" Allylsysteme, in denen die C=C-Valenzschwingungsbande nach kleineren Wellenzahlen verschoben ist. Man nimmt hier einen schnellen Wechsel folgender Formen an:



der durch das NMR-Spektrum gestützt wird. Das Spektrum zeigt nur 2 Signalgruppen: 1 Quintett für das CH-Proton und ein Dublett für die 2 äquivalenten CH_2 -Gruppen. Typische Vertreter dieses Typs sind Natrium-allyl, Magnesium-diallyl und Zink-diallyl, die entsprechenden C=C-Valenzschwingungen liegen bei $1535 \text{ (Na)}^{31)}$; $1567 \text{ (Mg)}^{32)}$ bzw. $1613 \text{ (Zn)} \text{ cm}^{-1}$.³³⁾ Die Lage der Bande scheint vom elektropositiven Charakter des Metalls abzuhängen.³⁴⁾ Bei den

3. π -Allyl-metallverbindungen, die bisher ausschließlich von Übergangsmetallen bekannt sind, wird die C=C-Valenzschwingungsbande noch weiter nach kleineren Wellenzahlen verschoben, so z.B. beim π -Allyl-mangantetracarbonyl bis 1505 cm^{-1} .²⁹⁾ Die

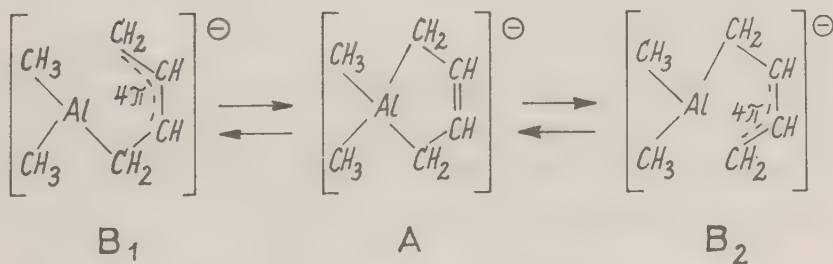
Allylgruppe ist als vollkommen symmetrisiertes System an ein Metall gebunden. Im NMR-Spektrum erscheinen 3 Signalgruppen im Verhältnis 1:2:2 entsprechend folgender Form: ²⁹⁾



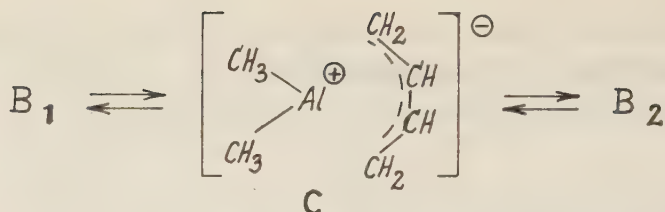
Es sind auch zahlreiche Übergänge zwischen den Typen von Allylmetall-Verbindungen bekannt. ³⁴⁾

Im Hinblick auf die mögliche Struktur der Komplexverbindung (VI) läßt sich folgendes feststellen:

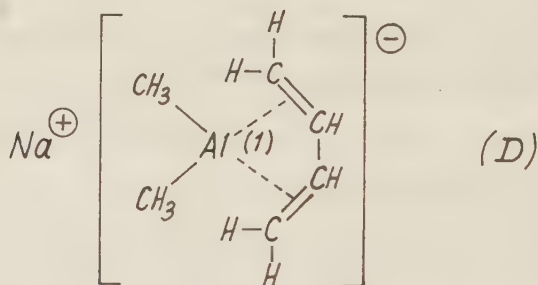
1. Das NMR-Spektrum ist sowohl mit der Struktur einer ζ -Allylform (A) als auch der eines "dynamischen" Allylsystems (B) vereinbar.



Die Form A kann, aber muß nicht, Zwischenprodukt der Umlagerung der dynamischen Formen B_1 und B_2 ineinander sein. Die Umlagerung kann auch über folgende Form C verlaufen:



Ein π -Komplex (D) ist für ein Hauptgruppenelement unwahrscheinlich und kann auch auf Grund des NMR-Spektrums ausgeschlossen werden:

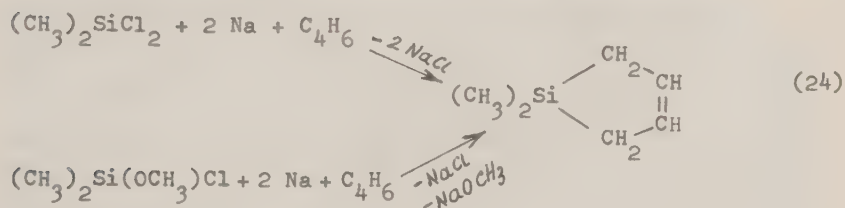


Das der Struktur D entsprechende π -Butadien-eisentricarbonyl³³⁾ zeigt im NMR-Spektrum 3 Gruppen von Protonensignalen bei 4,72, 8,32 und 9,78 ppm.

2. Die Lage der C=C-Valenzschwingungsbande bei 1585 cm^{-1} spricht für das Vorliegen eines dynamischen Allylsystems ebenso wie die Hydrolyse, bei der zumindest im Verlauf der Hydrolyse ein "dynamisches" Allylsystem auftreten muß (s.S.).

Aus der IV. Gruppe des periodischen Systems sind von Silicium und von Germanium zu (VI) isoelektronische Verbindungen bekannt. Trimethylsiliziumchlorid, Alkalimetall und Butadien bilden in THF Bis-(trimethylsilyl)buten²⁷⁾. Mit Dimethylsiliziumdichlorid entsteht Dimethyl-silacyclopenten-3 entsprechend Gleich-

chung (24), die gleiche Verbindung wird als Nebenprodukt auch bei der Umsetzung von Natrium mit Butadien und Dimethyl-methoxysiliziumchlorid ²⁷⁾ nach Gleichung (24) erhalten:



Die analoge Germaniumverbindung ist das Endprodukt folgender Reaktionsfolge ²⁸⁾:

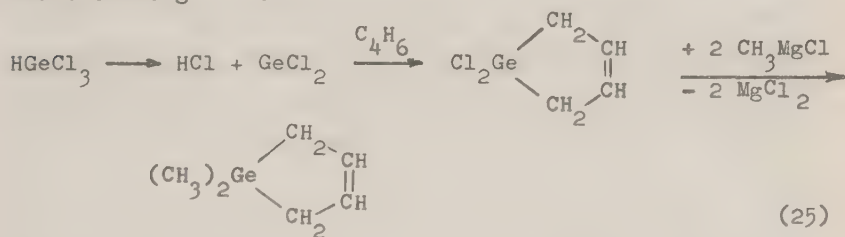


Tabelle 4 Vergleich der Signallagen der Protonen im ¹H-NMR-Spektrum von (VI), (CH₂)₂SiC₄H₆ und (CH₃)₂GeC₄H₆

Protonen	(VI) in THF-d ₈	Si-Verbindung ²⁷⁾	Ge-Verbind. ²⁸⁾
H _A	4,88	4,02	4,01
H _B	9,45	8,72	8,56
H _C	11,20	9,84	9,10

Im Folgenden wird für die Formulierung der Reaktionen von (VI) einheitlich die Form A benutzt werden. Dabei muß man berücksichtigen

Ausgelöst durch den Angriff der starken Lewis-Base OH_2 wird angenommen, daß eine Aluminium-Verbindung mit einem Rest entsteht, der, über 3 Kohlenstoffzentren verteilt, 4 delokalisierte π -Elektronen besitzt. Das aus dem Wasser stammende Proton kann dann sowohl in 2- als auch in 4-Stellung angelagert werden.

Die Stabilisierung des Allylanions sollte vom Lösungsmittel abhängig sein. Daher wurde die Verteilung der bei der Hydrolyse entstehenden Butene in verschiedenen Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität untersucht und dabei das in Tabelle 5 dargestellte Ergebnis erhalten.

Die Umlagerungsrate vom Buten-(2)- in ein Buten-(1)-Derivat während der Hydrolyse steigt, abhängig vom Lösungsmittel, nach Tabelle 5 in der Folge Benzol < Pyridin < Diglyme, HMPT, THF < $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

Bei der Hydrolyse von Crotyl-magnesium-³⁶⁾, -zink-³⁶⁾ und -cadmium-³⁶⁾ Verbindungen steigt der Buten-1-Anteil in Abhängigkeit vom Lösungsmittel in folgenden Reihen:

(Mg): HMPT < Pyridin < Äther < Benzol

(Zn): Dimethoxyäthan < HMPT < THF < Äther

(Cd): HMPT < THF < Dimethoxyäthan < Äther

Tabelle 5 Hydrolyse von (VI) in verschiedenen Lösungsmitteln.
 Abhängigkeit des Verhältnisses von Buten-1 : Buten-2

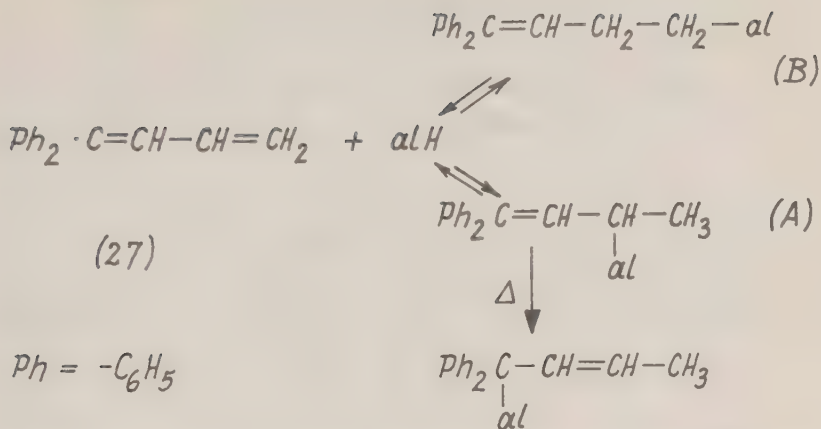
Solvens	Löslichkeit von (VI)	Buten-1	Buten-2 (cis)	Buten-2 (trans)
$N(C_2H_5)_3$	gering	95	4,3	Spuren
Diglyme*	gut	69,2	30,8	Spuren
$(C_2H_5)_2O$	gering	64,2	35,7	Spuren
HMPT	mäßig	62	37	0,8
THF	mäßig	62	37	1,0
Diglyme	gut	62	37,6	0,4
Pyridin	gut	57,8	41	1,2
2,2-Dipyridyl	-	55,8	40,9	3,2
Benzol	keine	53,2	46,7	Spuren
ohne **	-	53,5	35,1	11,4
ohne ***	-	37,4	50,1	12,5

* + Diglyme/ H_2O

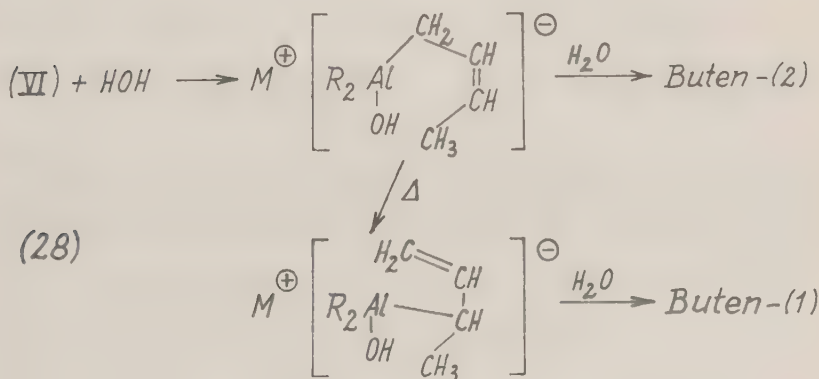
** + HCl - H_2O

*** + 2 Äthyl-hexanol

J.J. Eisch ³⁷⁾ hat gefunden, daß bei der Deuterolyse der Additionsprodukte von Dialkylaluminiumhydrid an 1,1-Diphenyl-buta-dien-1,3 das entsprechende 1-Deutero-buten-2- und 4-Deutero-buten-1-Derivat gebildet werden. Er schließt daraus, daß von den beiden zunächst gebildeten Aluminiumverbindungen (A) und (B) die Verbindung (A) eine Allylumlagerung eingeht:



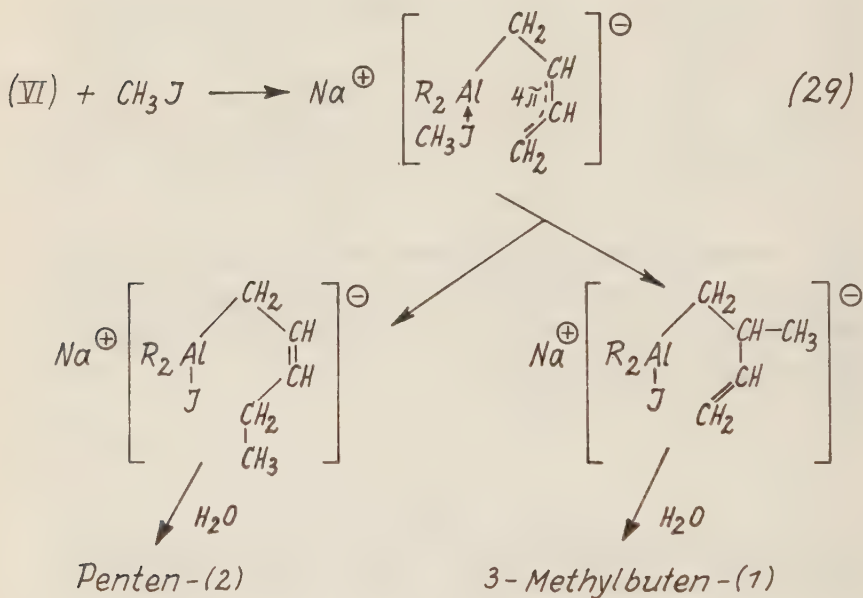
Die in Analogie dazu zunächst formulierte Umlagerung²²⁾ des primären Hydrolyseproduktes von (VI) unter Wanderung des Aluminiums entsprechend Gleichung (28) erscheint aus mehreren Gründen nicht mehr wahrscheinlich.



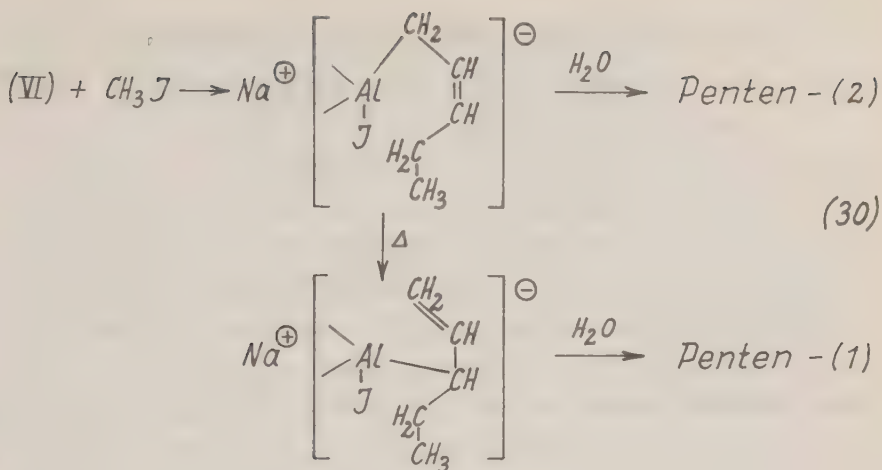
1) In Aluminiumalkylen wandern die Al-Atome gewöhnlich nicht freiwillig von einem Primären an ein sekundäres Kohlenstoffatom. Das Gegenteil ist der Fall: Tri-sek.-Propylaluminium isomerisiert

sich beim Erhitzen zum n-Propylaluminium³⁸⁾, und Tri-tert,-butylaluminium geht in Isobutylaluminium über³⁹⁾.

2) (VI) reagiert mit Methyljodid, scheidet NaJ aus und nach der Hydrolyse erhält man 3-Methyl-buten-1 neben wenig Penten-2(cis).

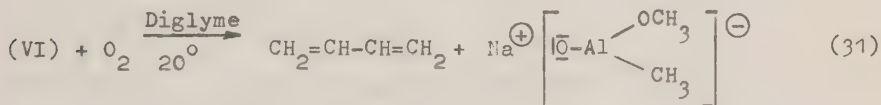


Eine Wanderung des Aluminiums nach dem Angriff der Lewisbase Methyljodid würde zu Penten-1 und Penten-2 nach der Hydrolyse führen:



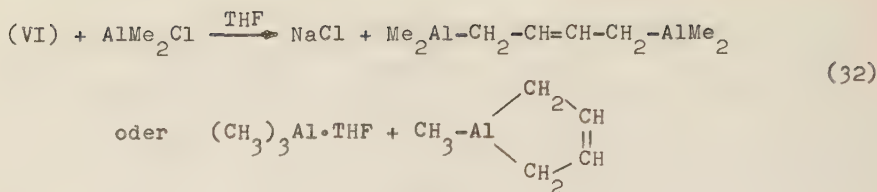
Das ist aber nicht der Fall.

Bei der vorsichtigen Oxydation von (VI) mit trockner Luft oder Sauerstoff bei 20° wird neben der Oxydation einer Aluminium-methyl-binding Butadien durch Sauerstoff verdrängt:

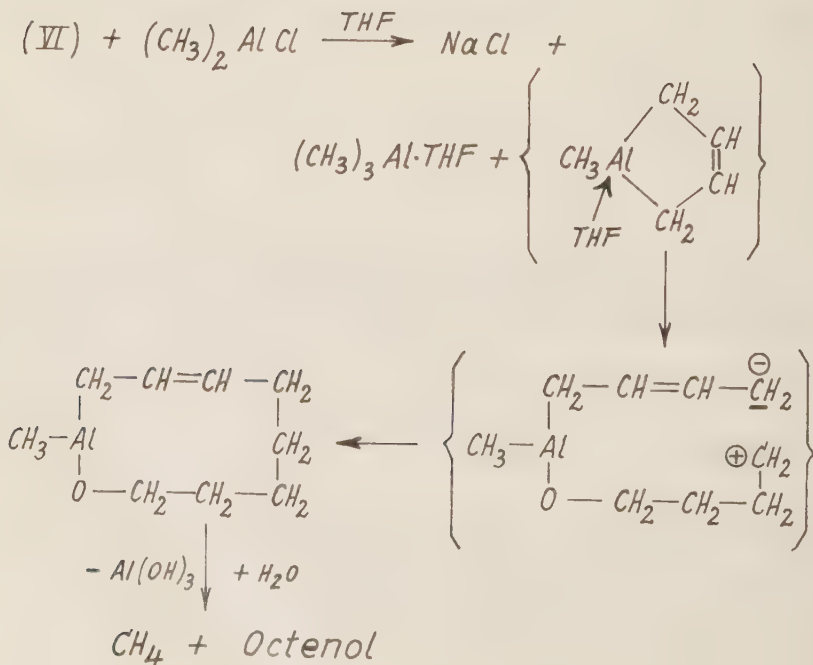


Der Komplex (VI) gleicht hier in seinem Verhalten dem Alkali-(dialkylaluminium)dihydronaphthalin, aus dem durch Sauerstoff Naphthalin verdrängt wird¹⁾. Die durch die Oxydation entstandene Aluminiumverbindung gibt bei der Hydrolyse noch 1 Methan pro Aluminium neben sehr wenig Buten, sie wurde sonst nicht weiter untersucht.

Die Reaktion von (VI) + THF mit Dimethylaluminiumchlorid in Äther oder THF verläuft recht unübersichtlich. Es sollte folgender Reaktionsablauf erzielt werden:



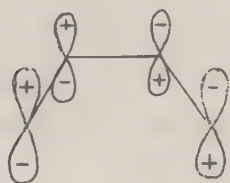
Es entsteht die richtige Menge Natriumchlorid, die entstandene Aluminiumverbindung spaltet beim Erwärmen (bis 80°/0,001 Torr) Trimethylaluminium ab. Der glasartige, farblose Rückstand gibt bei der Hydrolyse ca. 1 Mol Methan pro Aluminium, jedoch kein Buten mehr. Nach der Hydrolyse ließ sich aus der wässrigen Phase ein Alkohol mit Äther extrahieren, der sehr wahrscheinlich ein n-Octenol ist. Dieser Alkohol kann sich nur während der Reaktion durch Anlagerung des Tetrahydrofurans an den Butenylrest gebildet haben. Folgender Reaktionsmechanismus würde dem Ergebnis des Versuches entsprechen:



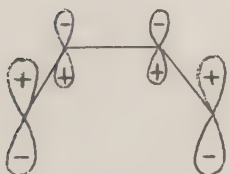
3.2.2. Das Verhalten der Alkalimetalle Lithium und Kalium gegenüber Trialkylaluminium und Butadien

Im Gegensatz zum Natrium erhält man bei der Reaktion von Kalium mit Trimethylaluminium und Butadien Reaktionsprodukte, die bei der Hydrolyse nur sehr wenig Buten liefern, dafür erscheinen, wenn man das Hydrolysat ausäthert und aufarbeitet Octadiene. Hauptprodukt ist Octadien-1,7 neben Octadien-1,6 und -2,6.

Butadien liegt überwiegend in der s-trans Konformation vor, das Verhältnis von s-trans- : s-cis-Form wird auf etwa 95:5 geschätzt⁴⁰⁾, der Energieunterschied dürfte etwa 2-3 kcal/Mol betragen. Stellt man nach Überlegungen von R. Hoffmann und R.A. Olofson⁴¹⁾ das höchste besetzte Molekül-orbital und das niedrigste unbesetzte des Butadien schematisch dar, so zeigt sich, daß sich die Atom-Orbitale an den C-Atomen 1 und 4 im Falle A anti-bindend (entgegengesetzte Vorzeichen) und im Falle B bindend (gleiche Vorzeichen) verhalten.



A: Schematische Darstellung
des höchsten besetzten
MO



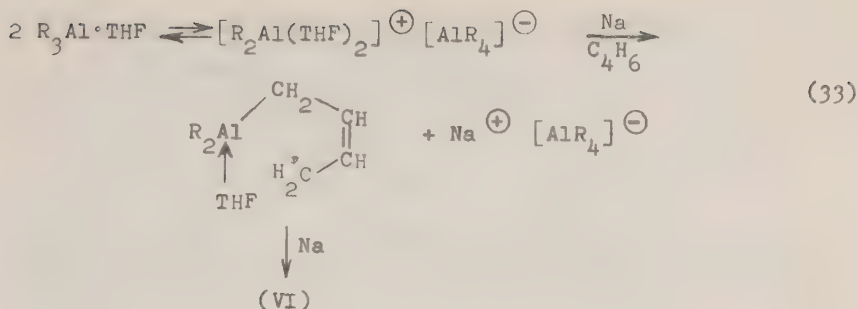
B: Schematische Darstellung
des niedrigsten unbesetzten
MO

Durch die Aufnahme eines Elektrons, also beim Übergang in das Monoanion des Butadiens, sollte folglich die s-cis-Form relativ zur s-trans-Form bevorzugt werden. So erhält man beispielsweise bei der Reduktion von Butadien mit Natrium in fl. NH_3 bei -78° 50 % cis-Buten-2,⁴⁰⁾ obgleich die Population an cis-Konformeren im Butadien wesentlich geringer ist, α -Diketone reagieren mit Alkalimetall und Benzylchlorid weitgehend stereospezifisch zu den cis-Diolen⁴²⁾ und die bereits erwähnte Reduktion von Butadien mit Lithium und Äthylanilin (s.S. 18) gibt 50-60% cis-Buten-2.

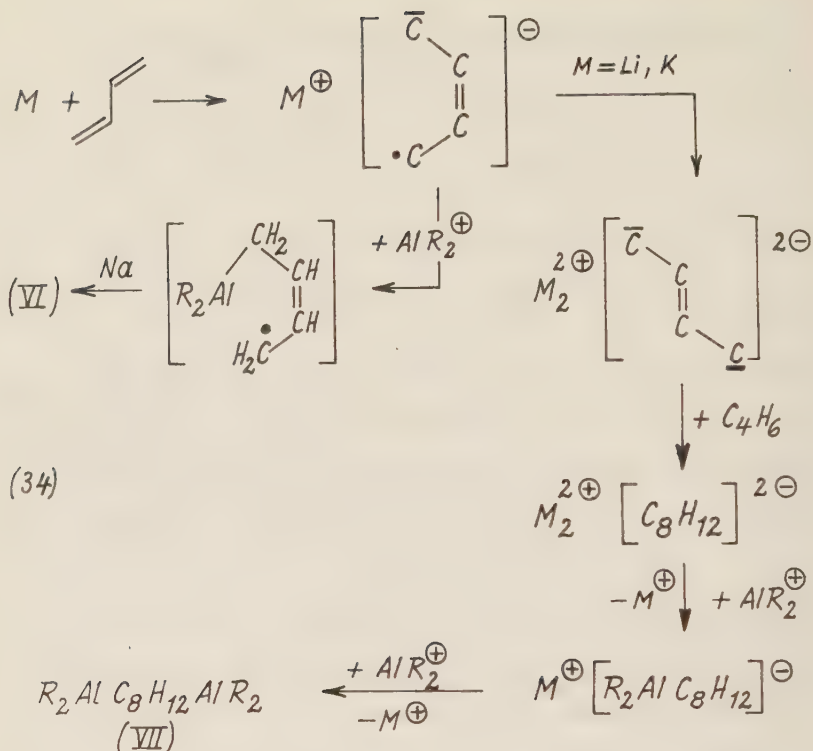
Aus dem in fl. NH_3 aufgenommenen ESR-Spektrum des Butadien-anions geht hervor, daß die Stellen höchster Elektronendichte im Butadien-anion die Stellungen 1 und 4 sind⁴³⁾.

(0,365)		(0,134)		(0,134)		(0,365)	<u>Butadien-Mono-anion</u>
C	=	C	-	C	=	C	in Klammern die
1		2		3		4	Elektronendichten

H. Lehmkuhl hat bei den Alkali-(dialkyl-aluminium)-dihydroaromaten nachweisen können, daß die Dialkylaluminiumgruppe stets die Stellen höchster Elektronendichte im Anion des Aromaten besetzt.³⁵⁾ Unter diesen Voraussetzungen ist die Bildung von (VI) nach Gleichung (33) völlig verständlich.



Kalium ist wesentlich leichter ionisierbar als Natrium, dieses wurde bereits auf S. 2 erörtert. Mit Kalium besteht daher die Möglichkeit, daß das Butadien sehr rasch unter Aufnahme von 2 Elektronen in das Butadien-dianion übergeht. Für dieses ist aber zu erwarten, daß die überwiegend in 1,4-Stellung lokalisierten negativen Ladungen zu einer Abstoßung der 1,4-Positionen führen. Hier sollte die s-trans-Konformation bevorzugt sein, und es kann daher nicht zu einem Ringschluß am Aluminium kommen. Anschließend addiert sich an das Dianion offenbar sehr rasch ein Butadien-Molekül, bevor es durch Anlagerung eines Dimethylaluminium-kations zur Bildung des Bis-(dimethylaluminium)buten-2 (trans) kommen kann. Das vermutete Reaktionsschema sieht dann wie folgt aus (die Bildung des Alkali-tetraalkylaluminiums ist weggelassen worden):



Die erhaltenen Aluminiumverbindungen mit C_8 -Diolefinresten wurden nicht weiter untersucht, es wurde auch nicht geklärt, ob es sich hier um Mischungen von Kaliumtetraalkylaluminium mit der nicht komplexen Aluminiumverbindung (VII) oder um Komplexe vom Typ $\text{K}_2 [\text{R}_3\text{Al}-\text{C}_8\text{H}_{12}-\text{AlR}_3]$ handelt.

Das IR-Spektrum der nach Abdampfen des THF pulvrigen Reaktionsmischung, die nicht aufgetrennt werden konnte, zeigt als KBr-Preßling eine breite, intensive Bande für die $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung bei 1625 cm^{-1} , die in THF Lösung in zwei Banden bei 1630 und 1615 cm^{-1} aufgespalten ist.

Die Hydrolyse und Analyse der gesamten Reaktionsmischung einer Umsetzung von Kalium mit Trimethylaluminium und Butadien in THF bei -10° ergab folgendes Verhältnis:

K : Al : CH_4 : Buten : Octadien = 1,02 : 1 : 2,9 : 0,08 : 0,41

Das Gemisch der Octadiene setzte sich wie folgt zusammen:

Octadien-(1,7) : 50 %

Octadien-(1,6) : 50 %

Octadien-(2,6)

In Tabelle 6 sind die Ergebnisse der Umsetzungen von Trimethylaluminium mit Butadien und den Alkalimetallen Lithium, Natrium und Kalium zusammengefaßt, daraus lassen sich folgende Folgerungen ablesen:

1) Die Eignung der Alkalimetalle zur Darstellung der gewünschten Komplexverbindung vom Typ (VI) sinkt in der Reihenfolge $\text{Na} > \text{Li} > \text{K}$. Da die Ionisierungsarbeiten und die Solvatationsenergien der Ionen in der Reihe Li-Na-K mit zunehmendem Atomgewicht gegenläufig sind, ergibt sich in stark polaren solvatierenden Medien ein Minimum der Reaktionsfähigkeit beim Natrium. Dies äußert sich in den Standardpotentialen der Alkalionen in Wasser in der folgenden Reihe:

Na: 2,71 Volt; K: 2,92 Volt; Li: 2,96 Volt.

Tabelle 6 Reaktion von Trialkylaluminium (AlR_3) mit Alkalimetall (M) und Butadien in Abhängigkeit vom Alkylrest (R), vom Alkalimetall, vom Lösungsmittel und vom Molverhältnis der Reaktionspartner

Trialkyl-al R	Alkali- metall	Molverhältnis $\text{AlR}_3:\text{M}:\text{Butadien}$	Temp. (°C)	Lösungs- mittel	Hydrolyseprodukte RH:Buten *) Andere Kohlen- wasserstoffe
CH_3 CH_3	Li Li	1 : 1 : 1,6 1 : 1 : 2	-10 -10	THF (C_2H_5) ₂ O	Octadiene Octadiene
C_2H_5	Li	1 : 1 : 2	-10	THF	Octadiene
CH_3 CH_3	Na Na	1,35 : 1 : 1 1 : 1 : 2	-10 -10	THF (C_2H_5) ₂ O HMPT **)	- wenig Octadiene Polybutadien
CH_3 CH_3	Na Na	1,9 : 1 : 3,8 2 : 1 : 4,8	-10 -10	Di Glyme ***)	nicht bestimmt
C_2H_5 C_2H_5	Na Na	1,07 : 1 : 2 1,1 : 1 : 3	-10 +20	THF Benzol	Octadiene -
CH_3 CH_3	K K	1 : 1 : 4 1 : 1 : 3	-10 -10	THF (C_2H_5) ₂ O HMPT **)	Octadiene Octadiene Polybutadien
CH_3 CH_3	K K	2 : 1 : 3 2 : 1 : 3	-20 -20	Diglyme ***)	Polybutadien
C_2H_5	K	1 : 1 : 2,5	-15	THF	Octadiene

*) theoretisch: 6 1;

**) Hexamethyl-phosphorsäure-triamid;

***) ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$)₂O

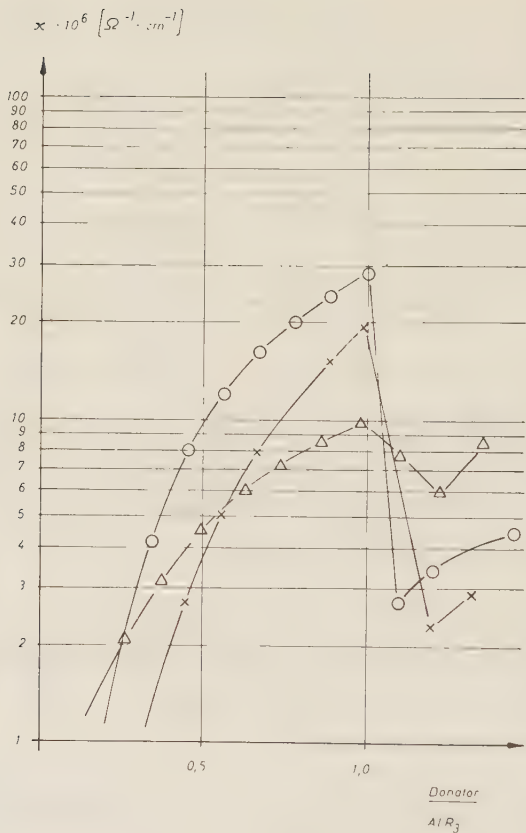
Da für die Bildung von (VI) die primäre Bildung des Monoanions vom Butadien sehr wichtig zu sein scheint, - das Dianion hat zur Ausbildung von (VI) ungünstige sterische Verhältnisse -, ist die besondere Bevorzugung des am "wenigsten elektropositiven" Natriums verständlich. Beim gegenüber Butadien weniger elektronenaffinen Benzol, bei dem die sterischen Verhältnisse festgelegt sind, ist nur das am stärksten elektronenpositive Kalium in der Lage, die gewünschte Reaktion einzugehen.

2) Stärker als THF solvatisierende Lösungsmittel, z.B. Diglyme und Hexamethylphosphorsäuretriamid, begünstigen die Bildung des Butadiendianions (auch mit Natrium) und damit die Dimerisierung von Butadien oder dessen Polymerisation. Das steht im Einklang mit dem unter 1) Gesagten.

3) Schwächer als THF solvatisierende Lösungsmittel begünstigen die Bildung des Butadien-monoanions und schaffen damit die Voraussetzung zur Bildung von (VI) (auch mit Kalium, allerdings nur in schlechter Ausbeute).

4) Ein Überschuß an Trimethylaluminium begünstigt die Bildung von (VI).

5) Mit Alkalimetallen und Triäthylaluminium an Stelle von Trimethylaluminium bildet sich nur sehr wenig an gewünschter Verbindung. Wir haben bisher dafür keine plausible Erklärung finden können. An einer unterschiedlichen elektrolytischen Dissoziation kann es nicht liegen. Die spezifischen Leitfähigkeiten von Trimethylaluminium und Triäthylaluminium ⁴⁴⁾ in THF sind annähernd gleich (Abb. 2).



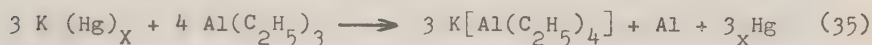
$\Delta - \Delta$ THF-Al(CH₃)₃, X - X THF-Al(C₂H₅)₃,
 O - O Pyridin-Al(C₂H₅)₃

Abb. 2: Spez. Leitfähigkeit von Mischungen von Trimethyl- bzw. Triäthylaluminium mit THF.

3.2.3. Die Reaktion von Kaliumamalgam mit Triäthylaluminium und Butadien

Waren die im voranstehenden Abschnitt gemachten Folgerungen richtig, dann müßte ein "entschärftes" Kalium sich weitgehend anders als Kaliummetall verhalten. Für diese Versuche bot sich Kaliumamalgam in seiner niedrigprozentigen, flüssigen Form an.

H. Lehmkuhl und W. Grimme ⁴⁵⁾ hatten gefunden, daß Kaliumamalgam im Gegensatz zu Natriumamalgam ($< 0,7$ Gew.-% Na) mit Triäthylaluminium reagiert:

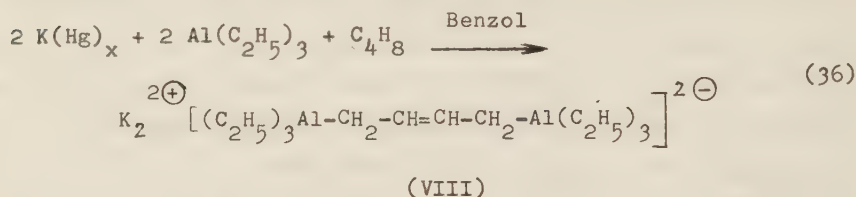


Es wurde zunächst versucht, diese Reaktion in Äthern als Lösungsmittel durchzuführen. Das gelingt weder in solchen Äthern, die mit Triäthylaluminium sehr stabile Molekülverbindungen geben, noch in solchen, die nur sehr schwach gebundene Komplexe (z.B. Anisol) liefern.

In THF, Diäthyläther oder Anisol greift Kaliumamalgam Triäthylaluminium weder bei 20° noch bei 60° an. Innerhalb von 20-60 Stunden Reaktionsdauer bleibt der Kalium-Gehalt des Amalgams konstant.

Es wurde daraufhin ein 0,5 bis 0,6 proz. Kaliumamalgam mit Triäthylaluminium und Butadien in Benzol umgesetzt, dabei zeigte sich, daß es zweckmäßig ist, in kleinen Ansätzen mit bis zu 100 m At Kalium zu arbeiten oder zu K-Amalgam und einer Benzollösung von Butadien Triäthylaluminium langsam während 24 Std. zutropfen, da sonst die Reaktion des K-Amalgams mit Triäthylaluminium nach Gleichung (35) begünstigt ist.

Nach einiger Zeit scheidet sich aus der Benzollösung ein farbloses Pulver aus. Es konnte in 50-55 % Ausbeute isoliert und als Komplex (VIII) identifiziert werden:

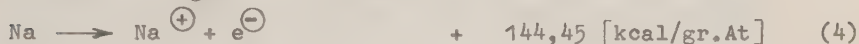
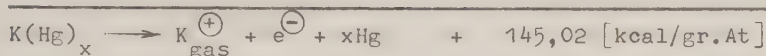
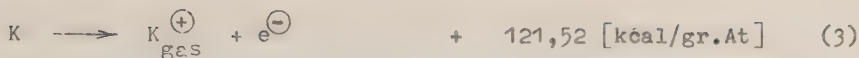


Der restliche Anteil an verbrauchtem Kalium hatte nach der Reaktionsgleichung (35) in Benzol gutlösliches Kaliumtetraäthylaluminium gebildet.

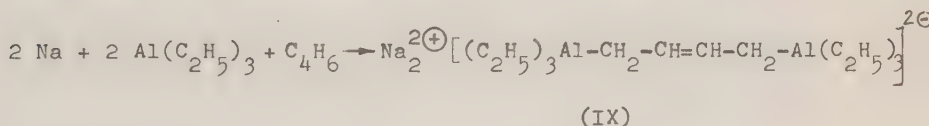
Die Verbindung (VIII) ist in heißem und kaltem Benzol schwerlöslich. Das IR-Spektrum zeigt für die C=C-Valenzschwingung eine Bande bei 1580 cm^{-1} (K-Br-Preßling).

3.2.4. Die Reaktion von Natrium mit Triäthylaluminium und Butadien in Benzol

Aus den Reaktionsgleichungen (3) und (4) geht hervor, daß sich die Ionisierungsarbeiten von Kalium und Natrium um ca. 23 kcal unterscheiden. Da die Bildungsenergie von 0,5 proz. Kaliumamalgam 23,5 kcal beträgt, läßt sich leicht durch Kombination der Gleichungen (3) und (37) errechnen, daß Kaliumamalgam fast die gleiche Ionisierungsarbeit besitzt wie Natriummetall:



Danach sollte sich Natrium gegenüber Triäthylaluminium und Butadien in Benzol wie Kalium-amalgam verhalten. Das ist tatsächlich der Fall. Natrium bildet in glatter Reaktion (IX), ein in Benzol lösliches farbloses Pulver, die Ausbeute ist quantitativ.

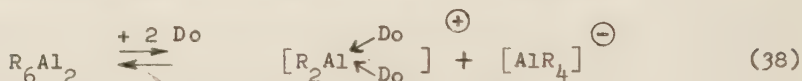


Durch Hydrolyse und Analyse wird ein Verhältnis von Na:Al:C₂H₅:Buten von 1:1:3,0:0,44 für (IX) gefunden. Das NMR-Spektrum zeigt folgende Signallagen:

Protonen	2 H _A	4 H _B	18 H _D	12 H _C
τ [ppm]	4,88	9,06	10,49	

Anders als bei den Reaktionen der Alkalimetalle mit elektroaffinen Kohlenwasserstoffen und Trialkylaluminium in Äthern (Dialkyläther, THF), in denen das Trialkylaluminium aus seinem elektrolytischen Dissoziationsgleichgewicht in Dialkylaluminiumkationen und Tetraalkylaluminiumanionen heraus reagiert (Gleichung (5)) ist Trialkylaluminium in Benzol praktisch nicht dissoziiert.⁴⁶⁾ Die spezifische Leitfähigkeit von

Triäthyl- bzw. Trimethylaluminium steigt auf Zugabe von Lewis-Basen, beispielsweise THF um mehr als den Faktor 1000, das Maximum der Leitfähigkeit liegt bei einem Molverhältnis Trialkylaluminium-Donator = 1:1. E. Bonitz⁴⁶⁾ erklärt die Erhöhung der elektrolytischen Dissoziation des Trialkylaluminiums durch Stabilisierung des elektronenaffinen Dialkylaluminium-kations durch die Lewis-Base entsprechend Gleichung (38)

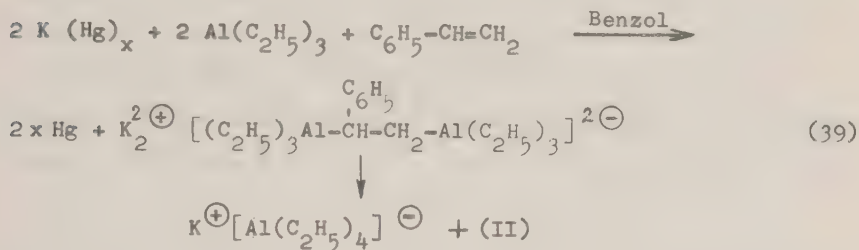


H. Lehmkuhl und H.D. Kobs⁴⁴⁾ konnten später durch Überführungsversuche im System Diäthylaluminium-chlorid-tert. Amin nachweisen, daß der Donator an das Kation gebunden ist und mit diesem zusammen bei der Elektrolyse aus dem Anoden- in den Kathodenraum wandert.

Es erscheint daher einleuchtend, daß bei Durchführung der Reaktionen mit Alkalimetallen, Kohlenwasserstoffen und Trialkylaluminium in Benzol nicht Mischungen von Dialkylaluminium- und Tetraalkylaluminium-Komplex entstehen, sondern die Additionsprodukte von Trialkylaluminium an das Kohlenwasserstoffdianion, s. z.B. die Komplexe (IV) (S. 15) und (VIII).

Allerdings können die Verbindungen auch nachträglich in das lösliche Alkalitetraalkylaluminium und in den Alkali-alkylaluminium-Komplex disproportionieren. Dies wurde bereits im Falle des Komplexes (IV) aus Natrium, Tolan und Triäthylaluminium in Benzol geschildert (vgl. S. 15).

Tropft man zu einer Mischung von Kaliumamalgam und Styrol in Benzol Triäthylaluminium, so fällt der Komplex (II) als schwerlösliche Komponente aus dem Disproportionierungsgleichgewicht aus:



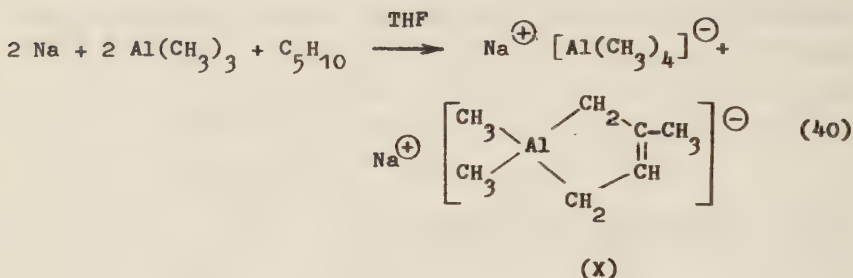
3.3. Reaktionen von Trialkylaluminium und Alkalimetall mit Homologen des Butadiens

3.3.1. Mit Isopren

Für das Studium des Verhaltens der Homologen des Butadiens wurden die Reaktionsbedingungen gewählt, die sich beim Butadien als optimal erwiesen hatten, nämlich die Verwendung der Kombinationen Trimethylaluminium (im Überschuß) THF und Natrium sowie Triäthylaluminium, Benzol und Kalium-amalgam.

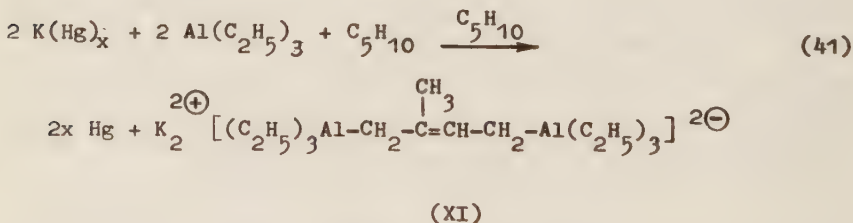
Mit Isopren in THF (ca. 220 mMol $\text{Al(CH}_3)_3$ pro 50 ml THF) fiel während der bei 0 bis +20° durchgeführten Reaktion ein farbloser, pulvriger Niederschlag aus, der sich nicht umkristallisieren ließ. Die Analyse und Hydrolyse ergab ein Verhältnis von $\text{Al}:\text{Na}:\text{CH}_4:\text{Penten}$ von 1:1:2,5:0,3. Berücksichtigt man die schwierige quantitative Erfassung der bei der Hydrolyse gebildeten Pentene, die um +30° sieden, so stellt der Wert von 0,3 Mol Penten pro gr.Atom Aluminium sicher einen Minimalwert dar. Es erscheint sicher, daß es sich bei dem ausgefallenen Niederschlag um einen

stark mit Natriumtetramethylaluminium verunreinigten Komplex (X) analog zum Komplex (VI) handelt.



Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 30 %, bezogen auf umgesetztes Natrium.

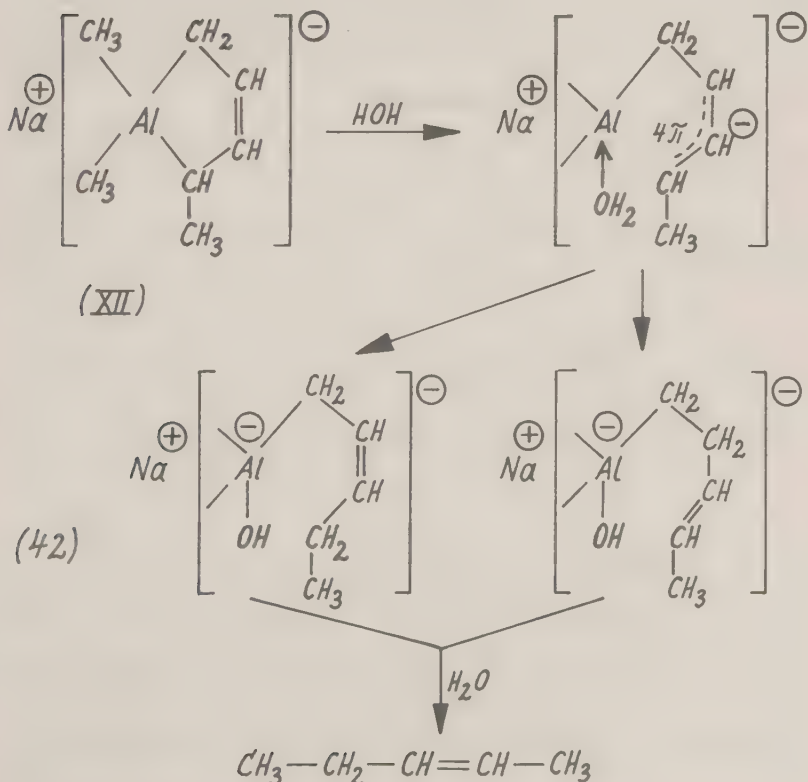
Bei der Reaktion mit Kaliumamalgam und Triäthylaluminium in Isopren als Lösungsmittel bildet Isopren die Komplexverbindung (XI), die als schwerlösliches Pulver ausfällt. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ:



3.3.2. Mit Pentadien-(1,3)

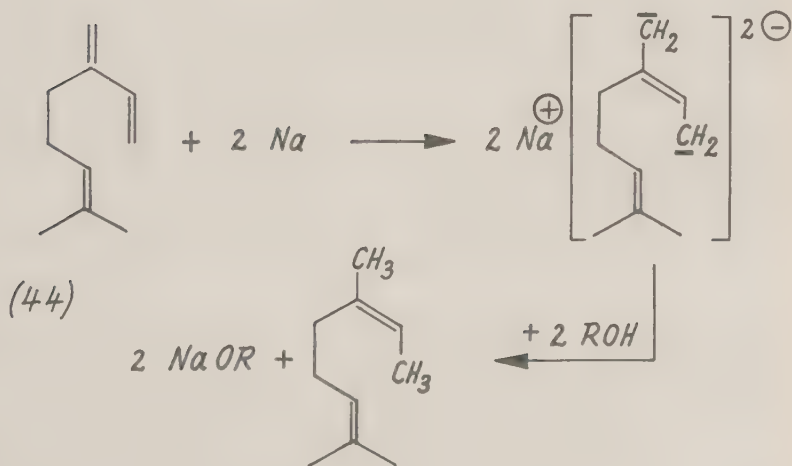
Das Reaktionsgemisch aus der Umsetzung von Trimethylaluminium und Natrium in THF mit Pentadien-(1,3) (Piperylen) läßt sich nicht auftrennen. In THF und in Diäthyläther ist alles löslich, in Benzol alles unlöslich. Interessant ist, daß bei der Hydrolyse neben Methac Penten-2(cis:trans = 54 : 46) und nur ca.

0,3 % Penten-1 gebildet wird. Das steht in scheinbarem Gegensatz zu den Ergebnissen der Hydrolyse von (VI), bei der überwiegend Buten-1 entstand. Der Widerspruch wird ausgeräumt, wenn man annimmt, daß in der Komplexverbindung (XII) die Bindung zwischen Aluminium und sek. Kohlenstoff-atom gegenüber Wasser reaktionsfähiger ist als die Bindung des Aluminiums an das primäre Kohlenstoffatom. Diese Annahme würde übereinstimmen mit der erhöhten Reaktionsfähigkeit sek. und tert. Alkylaluminiumverbindungen gegenüber Äthylen³⁹⁾. Unter dieser Annahme würde aus dem bei der Hydrolyse entstehenden, an Aluminium gebundenen Allylanion immer Penten-(2) entstehen:



3.3.4. Mit Myrcen

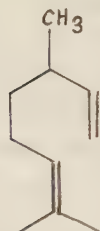
Bei der partiellen Hydrierung von 1,3-Diolefinen beispielsweise mit Natrium in fl. Ammoniak unter den Bedingungen der Birch-Hückel-Reduktion oder mit Alkalimetallen in Äthanol oder mit Lithium in Monoalkylanilin werden überwiegend oder ausschließlich die 2-Mono-olefine gebildet. Das entspricht formal einer 1,4-Addition von Wasserstoff an das konjugierte Doppelbindungssystem. So entstehen aus Butadien: Buten-2⁽²⁴⁾, aus Isopren: 2-Methyl-buten-(2)⁽⁴⁷⁾, aus 2,3-Dimethylbutadien: Tetramethyläthylen⁽²⁴⁾ und aus 2-Methyl-6-methylen-octadien-(2,7) (Myrcen): 2,6-Dimethyl-octadien-(2,6).⁽⁴⁸⁾ Die Hydrierung des Myrcens mit Natrium in Äthanol sei z.B. durch die Reaktionsgleichung (44) erläutert:



Die möglichen Isomeren

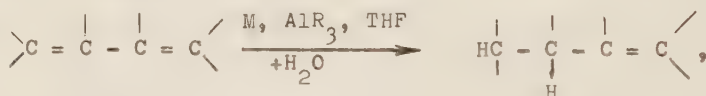


und



2-Äthyl-6-Methyl-heptadien-(1,5) 3,7-dimethyl-octadien-(1,6)
werden nur in geringer Menge erhalten 48) 49) 50).

Es wurde bereits ausgeführt, daß bei der Reaktion von Trialkylaluminium und Alkalimetallen mit 1,3-Diolefinen die einheitlichen komplexen Derivate der 2-Alkene erhalten werden, daß diese bei der Hydrolyse jedoch unter geeigneten Bedingungen überwiegend 1-Alkene geben. Wir hatten hier eine Möglichkeit in der Hand, auf dem Umwege über die primäre Bildung der aluminumorganischen Komplexe durch anschließende Hydrolyse 1,3-Diolefine zu 1-Alkenen zu hydrieren:

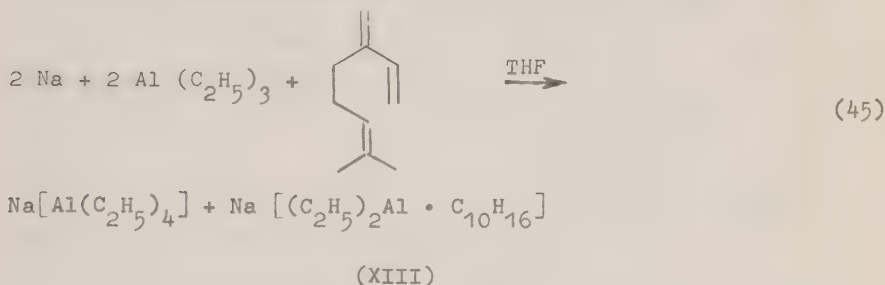


während mit Alkalimetall und aciden Agenzien die 2-Alkene gebildet werden:

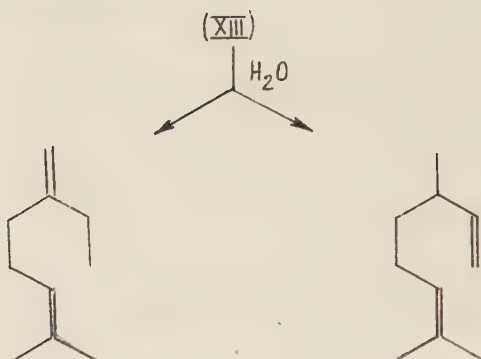


Wir haben diese Möglichkeit am Beispiel des Myrcens studiert. Natrium löst sich in einer Lösung von frisch destilliertem Myrcen und Triäthylaluminium (Molverhältnis 1:2) anfänglich sehr rasch unter Erwärmen auf; nachdem etwa die Hälfte des eingesetzten Natriums umgesetzt ist, wird die Reaktion langsamer.

Nach ca. 24 Stdn. hatten 67 % des Natriums reagiert, längere Reaktionszeiten bringen keine wesentliche Veränderung. Nach dem Einengen der von nicht umgesetztem Natrium befreiten Reaktionslösung (bis 100⁰/0,001 Torr) löst man in Benzol und fällt durch Zugabe von Pentan das nach Reaktionsgleichung (45) gebildete Natriumtetraäthylaluminium aus:



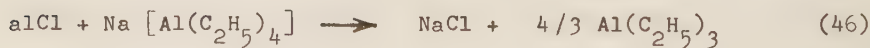
72 % der berechneten Menge Natriumtetraäthylaluminium lassen sich so isolieren. Aus der Mutterlauge hinterbleibt nach dem Einengen eine viskose Flüssigkeit mit einem Molverhältnis von Na:Al:Äthyl = 1:1:2,3. Die Verbindung (XIII), über deren Struktur keine Aussage gemacht werden kann, enthält folglich noch ca. 30 % Natriumtetraäthylaluminium. Durch Hydrolyse konnte ein Gemisch von Dihydromyrcenen erhalten werden, deren Hauptbestandteil erwartungsgemäß das 2-Methyl-6-äthyl-heptadien-(2,6) war. Neben geringen Mengen nicht identifizierter Kohlenwasserstoffe wurden gewonnen:



83 % d.Th., bezogen auf
umgesetztes Natrium;

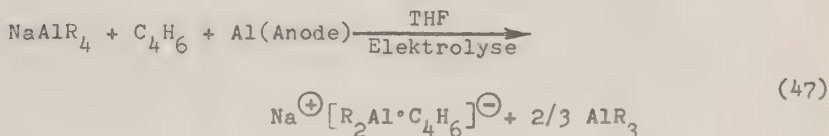
4 % d.Th.

Es gelingt also tatsächlich auf dem Wege über die Umsetzung mit Natrium und Triäthylaluminium und anschließender Hydrolyse eine weitgehend selektive, partielle Hydrierung von Myrcen in 7,8-Stellung zu erzielen. Allerdings muß pro Mol Myrcen der Verlust von 2 gr.-Atom Natrium und ca. 2,3 Äquivalenten Aluminiumäthyl in Kauf genommen werden. Das isolierte Natriumtetraäthylaluminium kann beispielsweise mit Aluminiumchlorid oder Äthylaluminiumchlorid in Triäthylaluminium zurückverwandelt werden entsprechend



3.4. Die Elektrolyse von Natrium-tetraalkylaluminium bei Gegenwart von Butadien bzw. Myrcen

Den Verlust von Natrium-metall kann man vermeiden, wenn man stattdessen 2 Äquivalente an elektrischer Energie aufbringt: Wir haben die Elektrolyse von Natriumtetraäthylaluminium bei Gegenwart von Triäthylaluminium und Myrcen in THF studiert. Zunächst war es jedoch notwendig, die günstigsten Elektrolyse-Bedingungen mit Butadien als Modells substanz zu studieren. Mit einer Anode aus Aluminium war folgender Reaktionsverlauf zu erwarten:



3.4.1. Mit Butadien

Bei der Elektrolyse von Natriumtetraalkylaluminium in der Schmelze oder in Lösung wird an der Kathode Natrium-metall abgeschieden ⁵¹⁾. Man erhält statt Natrium Aluminium, wenn 1:1-Mischungen mit Trialkylaluminium oder Mischungen, die noch mehr Trialkylaluminium enthalten, elektrolysiert werden. Die Metallabscheidung unterbleibt, wenn Lösungen von Natriumtetraäthylaluminium mit Butadien in THF als Elektrolyte benutzt werden, allerdings entsteht dann Polybutadien und die Elektroden überziehen sich mit Polymerisat.

Die Bildung von Polybutadien läßt sich vermeiden, wenn dem Elektrolyten Trialkylaluminium zugesetzt wird, eine Reihe repräsentativer Versuche ist in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7: Elektrolyse von Alkali-tetraalkylaluminium unter verschiedenen Bedingungen

a) bei Gegenwart von Butadien

R	Kathode	Metall Anode	Verhältnis		m Faraday pro Na [AlR ₄]	AlR ₃ ·THF		Reaktionsprodukt Na:Al:RH:Buten
			Na	Al R ₄ AlR ₃		eingesetzt [mMol]	abdestilliert [mMol]	
C ₂ H ₅	Cu	Al	1	2	2	240	244	1:1,2:2,15:0,31
C ₂ H ₅	Cu	Al			n.b.	n.b.	n.b.	Polybutadien
C ₂ H ₅	Fe	Cu	1	2	2	278	270	kein Buten bei der Hydrolyse
CH ₃	Cu	Al	1	1,15	2,1	150	190	1:1:2,3:0,35

- 54 -

b) bei Gegenwart von Myrcen

R	Kathode	Metall Anode	Verhältnis		m Faraday pro Na AlR ₄	AlR ₃ · THF		Reaktionsprodukt Na:Al:RH
			Na	Al R ₄ AlR ₃		eingesetzt [mMol]	abdestilliert [mMol]	
C ₂ H ₅	Fe	Al	1	2	2	410	415	1:1,07:2,05
C ₂ H ₅	Fe	Al	1	2	2	354	310	1:1,2

Aus den Elektrolyseversuchen der Tabelle 7 lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

- 1) Mit Elektrolyten, die neben dem Alkalitetraalkylaluminium Trialkylaluminium im Molverhältnis $\text{Na AlR}_4 : \text{AlR}_3 < 1$ enthalten und bei Verwendung von Anoden aus Aluminium wird Butadien bei der Elektrolyse in aluminiumorganische Verbindungen umgewandelt, die bei der Hydrolyse Buten geben.
- 2) Die Menge an so gebildetem Buten entspricht 30-35 % der Strommenge, offenbar wird ein bedeutender Teil des Butadiens in komplex gebundene höhere Oligomere oder Polymere verwandelt.
- 3) Die anodisch gelöste Aluminiummenge entspricht mindestens 81 % der Strommenge.

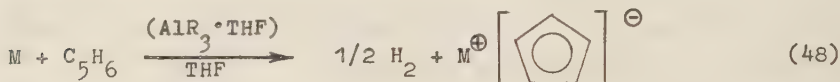
3.4.2. Mit Myrcen

Die Ergebnisse der Elektrolyse von Lösungen von Natrium-tetraäthylaluminium, Triäthylaluminium und Myrcen (Molverhältnis 1:2:1) in THF bei ca. 6 Volt und $1,6 \text{ A/dm}^2$ sind in Tabelle 7 aufgezeichnet. Das Hydrolysat der vereinigten Reaktionsmischungen beider Versuche enthielt 31 % d.Th. (bezogen auf die Strommenge) an 2-Methyl-6-methylen-octen-(2) und 1 % d.Th. an isomerem 2,6-Dimethyl-octadien-(2,7).

4. Reaktionen mit cyclischen konjugierten Diolefinen

4.1. Mit Cyclopentadien

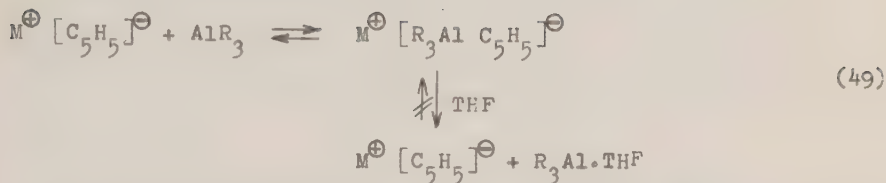
Alkalimetalle bilden mit Cyclopentadien unter Entwicklung von Wasserstoff Alkali-cyclopentadienyl ⁵²⁾:



M = Na, K

Die Reaktion wird wesentlich erleichtert, wenn in THF oder anderen gut solvatisierenden Äthern (Dimethoxyäthan) gearbeitet wird. ^{53) 54)} Auch bei Gegenwart von Trialkylaluminium findet nur Substitution von Wasserstoff durch Alkalimetall und keine Metalladdition statt. In THF fällt mit Kalium das schwerlösliche Kaliumcyclopentadienyl aus, und aus dem Filtrat können 79% des eingesetzten Trimethylaluminium-tetrahydrofuranats durch Destillation unverändert zurückgewonnen werden. Aus der Reaktionsmischung mit Natrium läßt sich Trialkylaluminium-tetrahydrofuranat in 75 % Ausbeute abdestillieren. Das erscheint zunächst überraschend, da eine Komplexbildung zwischen Alkali-cyclopentadienyl und Trialkylaluminium zu erwarten war. Das Cyclopentadienylanion ist aber offenbar eine so schwache Base, daß sie das an Trialkylaluminium gebundene THF im Gegensatz zum Hydrid-, Alkyl-, Aryl- oder Fluorid-anion nicht verdrängen kann. Setzt man Alkali-cyclopentadienyl mit freiem, nicht komplexgebundenem Trialkylaluminium um, so löst es sich beim Erwärmen auf, was auf eine Komplexbildung hindeutet. Durch mehrmaliges Extrahieren mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen (z.B. Pentan) läßt sich der Komplex jedoch wieder in lösliches Trialkylaluminium und unlösliches Alkali-cyclo-

tadienyl spalten:

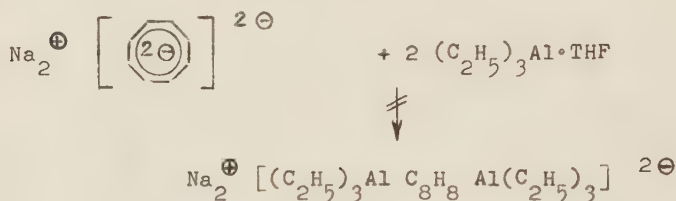
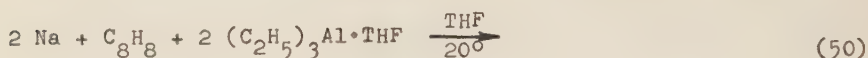


Das Cyclopentadienyl-anion hat ein delokalisiertes π -Elektronensystem. Da die negative Ladung über ein sehr ausgedehntes System verschmiert ist, erscheint es gegenüber der Lewis-Säure Trialkylaluminium nur als sehr schwache Lewis-Base. Wenn diese Überlegungen richtig sind, dann sollte das Cyclooctatetraen-dianion 55) 56) 57), ein ebenfalls delokalisiertes $(4n + 2)$ π -Elektronensystem, sich gegenüber Trialkylaluminium ebenfalls als schwacher Komplexbildner erweisen. Dabei sollte das Cyclooctatetraen-dianion ein stärkerer Komplexbildner als das Cyclopentadienyl-anion sein, da sich 2 negative Ladungen auf 8 Kohlenstoff-atome, beim Cyclopentadienyl-anion 1 Ladung auf 5 Atome verteilen. Das ist tatsächlich der Fall.

4.2. Mit Cyclooctatetraen

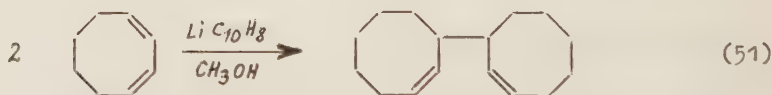
Gibt man zu einer Lösung von Triäthylaluminium und Cyclooctatetraen (Molverhältnis 2:1) bei 20°C unter Rühren Natrium zu, so entsteht bald eine dunkelbraune Lösung, aus der Dinatrium-cyclooctatetraen ausfällt. Auch bei der Umsetzung von vorgefertigtem Dinatrium-cyclooctatetraen mit Trimethylaluminiumtetrahydrofuranat bei 60°C in THF lassen sich 75 % des eingesetzten Natriumsalzes als Addukt an 3 Mole THF zurückgewinnen. Eine Komplexbildung findet überhaupt nicht oder nur in geringem Ausmaß statt. Bei Abwesenheit von THF und in Benzol scheint sich ein

Komplex zu bilden, da aus der braunen, viskosen Reaktionsmischung kein Triäthylaluminium bis 110°C/0,001 Torr abdestilliert werden kann.



4.3. Mit Cyclooctadien-(1,3)

Über die Reaktion von Alkalimetallen mit Cyclooctadien-(1,3) ist in der Literatur bisher nur die Dimerisierung mit Hilfe von Lithium-naphthalin beschrieben. Nach der Methanolyse wird ein Kohlenwasserstoff der Summenformel $\text{C}_{16}\text{H}_{26}$ erhalten:



In einer Lösung von Trimethylaluminium und Cyclooctadien-(1,3) (Molverhältnis 2:1) in THF löst sich die dem Trialkylaluminium äquivalente Menge Kalium bei 0°C innerhalb weniger Stunden auf. Aus den Erfahrungen mehrerer Versuche hat sich folgende Aufarbeitung als zweckmäßig erwiesen: Nach dem vollständigen Abdampfen des THF und Erhitzen des Rückstandes auf 80°C/0,001 Torr wird der Rückstand mit Diäthyläther digeriert. Kaliumte-

tramethylaluminium bleibt ungelöst zurück und kann in einer Ausbeute von 62 %, bezogen auf umgesetztes Kalium isoliert werden. Nach dem bisher angewandten Reaktionsschema können immer nur maximal 50 % des eingesetzten Alkalimetalls Alkalitetraalkylaluminium bilden:

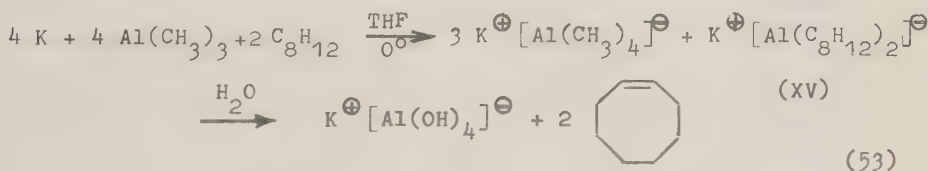


EA = elektronenaffiner Kohlenwasserstoff

Aus der Ätherlösung läßt sich nach Abdampfen des Äthers durch Digerieren mit Benzol in 18 % Ausbeute (bez. auf eingesetztes Kalium) eine Komplexverbindung als in Benzol schwerlösliches, farbloses Pulver isolieren. Die Kalium- und Aluminiumwerte passen ungefähr auf eine Zusammensetzung $K [Al(C_8H_{12})_2]$.

An Aluminium gebundene Methylgruppen sind nicht mehr vorhanden, bei der Hydrolyse entstehen aus dem an Metall gebundenen Kohlenwasserstoffanteil pro g-Atom Aluminium ca. 1,7 Mol Cycloocten.

Die Gesamtreaktion zwischen Kalium, Trimethylaluminium und Cyclooctadien-(1,3) in THF verläuft, soweit das bisher zu übersehen ist, gemäß Reaktionsgleichung (53):



Das IR-Spektrum von (XV) zeigt für die C=C-Valenzschwingung eine scharfe Bande bei 1580 cm^{-1} .

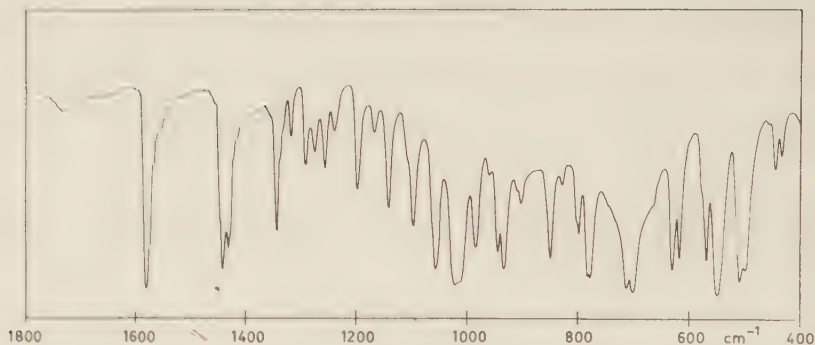


Abb. 3: IR-Spektrum von (XV) als KBr-Preßling

Das ^1H -NMR-Spektrum von (XV) zeigt 4 Gruppen von Protonensignalen:

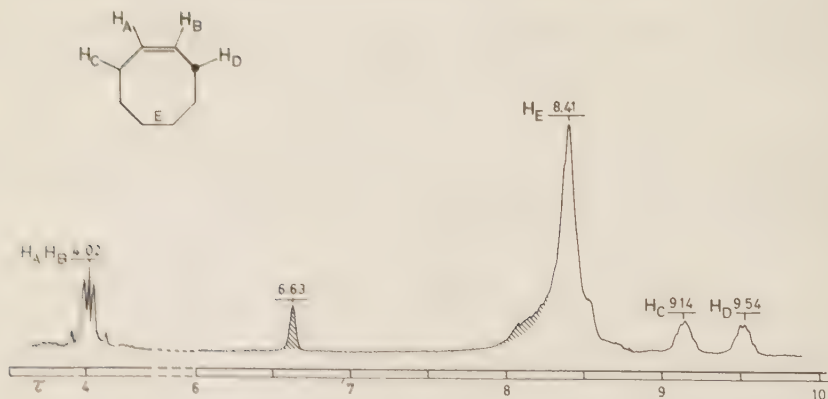


Abb. 4: ^1H -NMR-Spektrum von (XV), 100 MHz, TMS als innerer Standard, Lösung in Octadeuterotetrahydrofuran

Protonen	1 H _A	1 H _B	8 H _E	1 H _C	1 H _D
τ [ppm]	4,02	8,41	9,14	9,54	
Intensitätsverhältnis	2,0	8,4	0,9	0,9	

Durch die Entkopplung^{x)} wurde bestätigt, daß die Signale bei $\tau = 9,14$ und $\tau = 9,54$ zu den nichtgleichwertigen allylständigen Protonen H_C und H_D gehören.

Bei der Deuterolyse erhält man, ähnlich wie beim (VI), eine Mischung von 3,4-Dideuterocycloocten und 3,8-Dideuterocycloocten.

x) Für die Vermessung und Aufklärung dieses Spektrums danke ich herzlich den Herren Dr. Brandt und Schroth.

II. Zusammenfassung

Es hat sich zeigen lassen, daß Aluminiumtrialkyle (AlR_3 , $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) mit Alkalimetallen (Li, Na, K) und elektronenaffinen ungesättigten Kohlenwasserstoffen in Äthern zu äquimolaren Mischungen von Alkali-tetraalkylaluminium- und neuartigen Alkali-(dialkylaluminium)-dihydrokohlenwasserstoff-Komplexen reagieren. Mögliche Nebenreaktionen, wie die Reduktion von Trialkylaluminium unter Abscheidung von Aluminium oder die Dimerisierung oder Polymerisation der ungesättigten Kohlenwasserstoffe, lassen sich durch Wahl des Alkalimetalls und des Lösungsmittels weitgehend vermeiden.

1. Bei der Reaktion von Lithium, Trimethylaluminium und dem wenig elektronenaffinen Äthylen kann die Bildung des entsprechenden Komplexes nur durch das bei der Deuterolyse entstehende Dideuteroäthan nachgewiesen werden.
2. Kalium und Triäthylaluminium bilden mit Styrol in Abhängigkeit von der stationären Konzentration an Styrol, entweder überwiegend den vom Phenyläthan sich ableitenden Komplex oder bei einem Überschuß an Styrol Kalium-1,4-(diäthylaluminium)-1,4-diphenylbutan, ein Derivat des dimeren Styrolanions.
3. Der Reaktionsverlauf und die Reaktionsprodukte, die mit Alkalimetall, Trialkylaluminium und Butadien erhalten werden, variieren stark mit der Ionisierbarkeit des Alkalimetalls und sind außerdem von der Art des Trialkylaluminiums abhängig.

- a) Mit Natrium und Trimethylaluminium in THF entsteht Natrium-1,4-(dimethylaluminium)-buten-2 in guter Ausbeute. Nach dem Verhalten bei der Hydrolyse handelt es sich wahrscheinlich um ein "dynamisches" Metall-allyl-System analog zum Zinkdiallyl.
 - b) Mit Kalium und Lithium, die in gut solvatisierenden Lösungsmitteln leichter ionisierbar sind als Natrium, entstehen durch Dimerisierung des Butadien-dianions aluminiumorganische Verbindungen, die bei der Hydrolyse ein Gemisch isomerer Octadiene, hauptsächlich Octadien-(1,7) bilden.
 - c) Es konnte gezeigt werden, daß für den Reaktionsverlauf entscheidend ist, ob unter den Reaktionsbedingungen die Bildung des Butadien-mono- oder -dianions bevorzugt ist.
 - d) In nicht solvatisierenden Lösungsmitteln entsteht mit Kaliumamalgam als Reduktionsmittel eine Komplexverbindung, in der 2 Triäthylaluminium an ein Butadien-dianion gebunden sind. Analoge Komplexe können mit Isopren oder Tolan erhalten werden.
4. Myrcen kann durch Reaktion mit Triäthylaluminium und Natrium und durch Hydrolyse nach Abtrennung von gebildetem Natrium-tetraäthylaluminium partiell in 7,8-Stellung zum 2-Aethyl-6-methyl-heptadien-(1,5) hydriert werden.
- Die selektive Hydrierung von Myrcen ist auch auf elektrochemischem Wege möglich. Die Reaktionsfolge ist dann:
- 1) Elektrolyse einer THF-Lösung von Natrium-tetraäthylaluminium, Triäthylaluminium und Myrcen an Aluminium-Anoden,
 - 2) Hydrolyse zum 2-Äthyl-6-methyl-heptadien-(1,5) (30 % Ausbeute, bezogen auf die Strommenge).

5. Durch Resonanz stabilisierte Anionen, wie das Cyclopentadienylanion und das Cyclooctatetraendianion, sind sehr schwache Lewis-Basen und bilden deshalb mit der Lewis-Säure Trialkylaluminium keine stabilen Komplexe.
6. Ausgehend von Cyclooctadien-(1,3) kann ein Komplex erhalten werden, der je ein Kalium und Aluminium sowie 2 Cyclooctenylreste enthält. Aufgrund des ^1H -NMR-Spektrums kann man schließen, daß Aluminium in den beiden Allylpositionen jedes Cyclooctenylrestes gebunden ist.

Experimenteller Teil

5... Allgemeine Hinweise

Alle in dieser Arbeit dargestellten aluminiumorganischen Verbindungen sind extrem empfindlich gegenüber Sauerstoff und Wasser. Daher mußten alle Operationen unter Schutzgas (Argon) ausgeführt werden. Einzelheiten dieser Arbeitsweise sind von K. Ziegler u. Mitarbeiter⁶⁰⁾ beschrieben worden.

Die Lösungsmittel (Et_2O , THF, Benzol) wurden über CaCl_2 vortrocknet und anschließend von einer flüssigen Kalium-Natrium-Legierung in Kreislaufapparaturen abdestilliert.

5.1. Darstellung und Reinigung der Ausgangsstoffe

Trimethylaluminium wurde durch Enthalogenieren von Methylaluminiumsesquichlorid mit Natrium oder Natriumtetramethylaluminium dargestellt.

Tolan wurde durch Abspalten von 2 Molekülen HBr mit KOH aus Stilbendibromid, das durch Bromierung aus trans-Stilben gewonnen wurde, dargestellt⁶¹⁾.

Sämtliche flüssigen Diolefine (Styrol, Isopren, 2,3-Dimethylbutadien-(1,3), Cyclooctadien-(1,3), Cyclopentadien) wurden von NaAlEt_4 abdestilliert.

Butadien-(1,3) wurde mit Äthoxyaluminiumdiäthyl gewaschen und durch einen mit NaAlEt_4 gefüllten Turm geleitet.

Alkalimetalle (Li, Na, K), die unter Paraffinöl standen, wurden von Oxyd befreit, unter Benzin gewogen und unter Argon aufbewahrt.

5.2. Analysenverfahren

5.2.1. Aluminium-Bestimmung

0,1 bis 0,2 g Substanz werden in einem 300 ccm Erlenmeyer-Kolben in wenig Äther gelöst bzw. suspendiert, mit Wasser vorsichtig zersetzt und mit ca. 10 ccm $\frac{n}{2}$ Salzsäure angesäuert. Nach Abdestillieren des Äthers tropft man 10 bis 15 ccm $\frac{n}{10}$ Komplexon-Lösung zu und nach 5-minütigem Kochen titriert man das überschüssige Komplexon mit $\frac{n}{10}$ ZnSO_4 -Lösung zurück. Indikator: Dithizon.

5.2.2. Alkalimetall-Bestimmung

5.2.1.1. In Komplexen

0,1 - 0,2 g der zu untersuchenden Substanz werden in einem 250 ccm Rundkolben in wenig Äther gelöst und vorsichtig mit Wasser zersetzt. In den Kolben, der bis zur Hälfte mit Wasser aufgefüllt ist, gibt man 1 ccm 10-proz. Ammonchloridlösung und erhitzt den Kolbeninhalt 25-30 Min. zum lebhaften Sieden. Gebildetes Ammoniak wird in einem mit 20 ccm $\frac{n}{10}$ Salzsäure gefüllten Erlenmeyer-Kolben aufgefangen. Nach Beendigung der Destillation wird die überschüssige Salzsäure mit $\frac{n}{10}$ NaOH zurücktitriert; Indikator: Methylrot.

5.2.2.2. In Amalgamen

Etwa 1 cem Amalgam (ca. 12 g) wird nach der Wägung mit einem Überschuß an $\frac{n}{10}$ Salzsäure in der Wärme zersetzt. Nach dem Abkühlen titriert man den Überschuß an Salzsäure mit $\frac{n}{10}$ Natronlauge zurück. Die Differenz entspricht dem durch Hydrolyse des Alkali amalgams gebildeten Alkalihydroxyd.

5.2.3. Halogen-Bestimmung

0,1 bis 0,2 g Substanz werden eingewogen, in wenig Äther gelöst und mit Wasser und einigen Tropfen konz. HNO_3 zersetzt. Nach Abdampfen des Äthers titriert man den Halogenid-Gehalt nach Volhard.

5.2.4. Bestimmung der an Aluminium gebundenen Kohlenwasserstoffreste

An Aluminium gebundene Kohlenwasserstoffreste werden durch Protonolyse in Kohlenwasserstoffe überführt und durch Gaschromatographie (GC), Massenspektrometrie (MS), Kernresonanzspektroskopie (NMR), Infrarotspektroskopie (IR) bzw. Bestimmung des Schmelzpunktes (Schmp.) identifiziert.

5.2.4.1. Alkohololyse

Diese Methode, die ausführlich beschrieben ist ⁶⁰⁾, wurde hauptsächlich zur Bestimmung der gasförmigen Kohlenwasserstoffe verwendet. Die Methode eignet sich, wenn man die Bürette erwärmt, auch zur Bestimmung der erhaltenen niedrigsiedenden Flüssigkeiten (Pentene).

Als Alkohol wurde immer 2-Äthyl-hexanol verwendet. Gasförmige Kohlenwasserstoffe wurden in einer Gasbürette mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit aufgefangen. Nach Feststellung des Gasvolumens wurden die entstandenen Gase massenspektrometrisch (MS) oder gaschromatographisch (GC) bestimmt. Die durch Alkoholyse erhaltenen Werte für Butene waren fast immer niedriger als die durch Hydrolyse erhaltenen.

5.2.4.2. Hydrolyse

Diese Methode empfahl sich hauptsächlich für die Isolierung und Bestimmung der flüssigen und festen Kohlenwasserstoffe.

In einem 250-ccm-Dreihalskolben (versehen mit KPG-Röhre, Rückflußkühler, der am oberen Ende mit einer Kühlfalle (-80°C) verbunden war, Tropfrichter) löste man (oder suspendierte) ca. 20-50 mMol der zu untersuchenden Substanz in Diäthyläther oder bei niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen in 2,2'-Dimethoxydiäthyläther und tropfte unter kräftigem Rühren Wasser zu. Wenn die Reaktion nicht mehr sehr lebhaft war, hydrolysierte man vollständig durch Zugabe von $\frac{n}{2}$ Salzsäure. Die entwickelten Gase wurden in einem 10-l-Gasometer aufgefangen und identifiziert (MS). Die organische Phase wurde mehrmals mit je 50 ccm Äther extrahiert. Nach dem Waschen mit viel Wasser trocknete man die ätherische Phase mehrere Stunden über Na_2SO_4 . Nach Abdestillieren des Äthers über eine Vigreux-Kolonne wurde der Rückstand entweder umkondensiert oder umkristallisiert und identifiziert (GC, MS, NMR).

Auf diese Weise erhielt man 50-90 % d.Th. der an Aluminium gebundenen Kohlenwasserstoffreste als Kohlenwasserstoffe.

6. Reaktion von Trimethylaluminium, Alkalimetall und Äthylen

6.1. Mit Lithium

Zu 7,2 g (100 mmol) AlMe_3 wurden 40 ccm THF zugetropft, auf -10° gekühlt und 15 Min. Äthylen eingeleitet. Nach Zugabe von 0,7 g (100 mmol) Li leitete ich während 24 Std. Äthylen in die Reaktionsmischung bei -10° ein. Nach 24 Std. wurde der Versuch abgebrochen. Aluminium war nicht ausgeschieden worden.

Von der hellen Lösung wurde THF abdestilliert. Als Rückstand blieb nach dem Trocknen ($100^\circ/0,001$ Torr, 24 Std.) ein farbloses Pulver.

Deuterolyse:

0,2324 g lieferten 158,6 Nccm CH_3D und 24,3 Nccm eines Gemisches von Mono- und Dideuteroäthan im Molverhältnis 1:2 (MS).

Ber. für (I) + LiAlMe_4 168 Nccm CH_3D und 28 Nccm $\text{C}_2\text{H}_4\text{D}_2$

6.2. Mit Natrium

Ein Reaktionsansatz mit 9,6 g (133 mmol) AlMe_3 , 2,0 g (87,2 mmol) Natrium in 60 ccm THF bei -10° unter Einleiten von Äthylen schied Aluminium-metall aus. Nach 48 Std. wurde der Versuch abgebrochen und nach Abdestillieren des THF bei $20^\circ/0,001$ Torr der Rückstand getrocknet.

Alkoholyse:

0,2663 g lieferten 82,6 Nccm Methan und 4,79 Nccm Äthan (MS).

6.3. Mit Kalium

Bei der Reaktion wurde ebenfalls Aluminium-Metall ausgeschieden. Der Rückstand gab nach Abdestillieren des THF und Trocknen bei $40^{\circ}/0,001$ Torr bei der Alkoholyse 3.34 Nccm Methan und 24,2 Nccm Äthan pro g Substanz.

7. Reaktion von Trialkylaluminium, Kalium und Styrol

7.1. Mit Trimethylaluminium

In einem 250 ccm Dreihalskolben, versehen mit KPG-Rührer, wurde zu 15,5 g (215 mMol) AlMe_3 und 11,5 g (108,6 mMol) frisch destilliertem Styrol in 60 ccm THF Kalium gegeben. 7,9 g (202 mAt) Kalium gingen bei 0° in 2,5 Stdn. in Lösung. Aus der hellgelben Reaktionsmischung wurden THF und überschüssiges AlMe_3 abdestilliert, zuletzt bei $70^{\circ}/0,001$ Torr. Der hellgelbe Rückstand wurde in Äther suspendiert und auf eine G-3-Fritte gebracht. Nach dem Waschen mit ca. 150 ccm Äther und Trocknen ($80^{\circ}/0,001$ Torr) blieben als farbloser, pulveriger Rückstand 28,6 g zurück, was einer Ausbeute von 81,9 %, bezogen auf umgesetztes Kalium, entspricht.

Aluminium-Bestimmung:

0,1515 g verbrauchen 8,75 ccm n/10 Komplex-Lösung (5,78 mAtAl/g)

Kalium-Bestimmung:

0,2575 g verbrauchen 14,9 ccm n/10 Salzsäure (5,78 mAtK/g).

Alkoholyse:

0,3060 g liefern 119,1 Nccm Äthan (MS).

Hydrolyse:

20,9 g gaben nach der Hydrolyse 9,4 g ätherische Lösung folgender Zusammensetzung (GC 1, Bedingungen siehe S. 127):

39,3 % Äther

49,4 % Äthylbenzol = 43,8 mMol (2,17 mMol/g)

8,8 % 1,4-Diphenylbutan (DPhB) = 3,9 mMol (0,19 mMol/g)

Gef. Al : K : C_2H_6 : $C_6H_5C_2H_5$: DPhB = 1 : 1 : 3 : 0,375 : 0,03

Aus dem Filtrat wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand 15 Stdn. bei 50°/0,001 Torr getrocknet. Es wurden 5,1 g weißes Pulver erhalten.

Gef. Al 14,92 K 12,82

7.2. Mit Triäthylaluminium

7.2.1. Triäthylaluminium und Styrol vorgelegt

Zu 45,7 g (400 mMol) $AlEt_3$ in 100 ccm THF und 20,6 g (202 mMol) frisch destilliertem Styrol wurden 15,6 g (400 mAt) Kalium innerhalb von 24 Stdn. portionsweise gegeben. Nach 3-tägigem Rühren bei 20° wurde der ausgefallene Niederschlag von der Lösung und nicht reagiertem Kalium (3,3 g = 84,6 mAt) abgetrennt. Nach dem Trocknen bei 70°/0,001 Torr wurden 8,2 g (II) als weißes Pulver erhalten. Ausbeute: 12 % bezogen auf umgesetztes Kalium.

Aluminium-Bestimmung:

0,1850 g (II) verbrauchen 8,0 ccm n/10 Komplexon-Lösung (4,32 mAtAl/g).

Kalium-Bestimmung:

0,2279 g (II) verbrauchen 10,5 ccm n/10 Salzsäure (4,62 mAtK/g).

$\text{KAlC}_{12}\text{H}_{18}$ (228)	Ber. Al	11,84	K	17,1
(II)	Gef. Al	11,65	K	18,0

Alkoholyse:

0,1761 g liefern 31,2 Nccm Äthan (MS)

Ber. 34,7 Nccm Äthan

$$\text{Al} : \text{K} : \text{C}_2\text{H}_6 = 1 : 1,06 : 1,83$$

Aus dem Filtrat wurde das THF abdestilliert, zuletzt bei 70°/0,001 Torr. Zum Destillationsrückstand wurde Benzol gegeben. Unlösliches weißes Pulver wurde von der benzolischen Lösung getrennt, bei 20°/0,001 Torr getrocknet und mit ca. 100 ccm Äther gewaschen. Nach dem Trocknen des Rückstandes bei 70°/0,001 Torr wurden 14,1 g (IIa) erhalten. Ausbeute: 15,8 % bezogen auf umgesetztes Kalium.

Aluminium-Bestimmung:

0,1691 g verbrauchen 5,5 ccm n/10 Komplexon-Lösung (3,25 mAtAl/g).

Kalium-Bestimmung:

0,1374 g verbrauchen 3,9 ccm n/10 Salzsäure (3,54 mAtK/g).

$\text{KAlC}_{20}\text{H}_{26}$ (332)	Ber. Al	8,15	K	11,73
(IIa)	Gef. Al	8,78	K	13,76

Alkoholyse:

0,2236 g lieferten 30,65 Nccm Äthan (MS).

Ber. für (IIa): 30,42 Nccm Äthan.

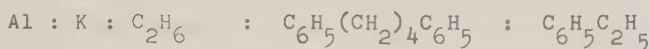
Hydrolyse:

8,3 g gaben nach der Hydrolyse 6,9 g Rückstand folgender Zusammensetzung (GC 1):

19,9 % Äther

13,5 % Äthylbenzol = 8,78 mmol (1,06 mmol/g)

63,9 % 1,4-Diphenylbutan = 21 mmol (2,53 mmol/g)



Gef. 1 : 1,09 : 1,885 : 0,776 : 0,325

Nach Abdestillieren von Benzol bzw. Äther aus den Benzol- bzw. Äther-Lösungen und Trocknen bei 80°/0,001 Torr erhielt man zwei rote, nicht ganz trockne Rückstände.

Analyse:

	<u>Benzol-Filtrat</u>	<u>Äther-Filtrat</u>
Menge	38,8 g	6,6 g
Ausbeute (bez. auf umges.K)	57,1 %	9,15 %
Al % (mAt/g)	13,95 (5,17)	12,05 (4,47)
K % (mAt/g)	18,02 (4,63)	17,02 (4,36)

Alkoholyse:

Menge	0,1853 g	0,1362 g
Entwickeltes Gas (MS):		
Äthan	64,5 Nccm	45,2 Nccm

Hydrolyse:

Menge	7,0 g	5,6 g
Rückstand	2,9 g	4,1 g
Zusammensetzung (GC 1):		
Äther	61,1 %	55,3 %
Äthylbenzol	16,9 %	5,7 %
1,4-Diphenylbutan	17,7 %	36,2 %

7.2.2. Triäthylaluminium vorgelegt und Styrol zugetropft

Zu 28,5 g (250 mMol) AlEt_3 in 80 ccm THF wurden 12,1 g (116,4 mMol) Styrol während 20 Stdn. getropft. Gleichzeitig wurden 8,6 g (220 mAt) Kalium portionsweise zugegeben. Nach 24 Stdn. Reaktionsdauer unter kräftigem Rühren bei 0° wurde das ausgefallene Pulver von der Lösung über eine G-4 Fritte getrennt und 18 Stn. bei $70^\circ/0,001$ Torr getrocknet. Es wurden 8,2 g (II) erhalten. Ausbeute: 16,8 % bezogen auf eingesetztes Kalium.

Aluminium-Bestimmung:

0,1460 g (II) verbrauchen 6,5 ccm n/10 Komplexon-Lösung (4,45 mAtAl/g).

Kalium-Bestimmung:

0,1864 g (II) verbrauchen 2,4 ccm n/10 Salzsäure (4,50 mAtK/g).

$\text{KAlC}_{12}\text{H}_{18}$ (228)	Ber.	Al	11,84	K	17,10
(II)	Gef.	Al	12,00	K	17,52

Alkoholyse:

0,2988 g (II) liefern 59,6 Nccm Äthan (MS).

Ber. für (II) 58,65 Nccm Äthan

Hydrolyse:

6,9 g (II) gaben nach der Hydrolyse 5,6 g ätherischer Lösung folgender Zusammensetzung (GC 1):

40,1 % Äther

56,4 % Äthylbenzol = 29,8 mMol (4,32 mMol/g)

1,9 % 1,4-Diphenylbutan

Al : K : C_2H_6 : $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$

Ber.: 1 : 1 : 2 : 1

Gef.: 1 : 1,01 : 1,99 : 0,96

Aus dem Filtrat wurde THF abdestilliert, zuletzt bei $80^{\circ}/0,001$ Torr. Der Destillationsrückstand wurde in Benzol suspendiert und filtriert. Als farbloses, in Benzol unlösliches Pulver blieben nach dem Trocknen bei $80^{\circ}/0,001$ Torr 13,4 g (II).

Ausbeute: 28,2 % bezogen auf eingesetztes Kalium.

Aluminium-Bestimmung:

0,1831 g (II) verbrauchen 8,15 ccm n/10 Komplexon-Lösung (4,46 mAtAl/g).

Kalium-Bestimmung:

0,1534 g (II) verbrauchen 7,1 ccm n/10 Salzsäure (4,62 mAtK/g).

KAlC ₁₂ H ₁₈ (228)	Ber.	Al	11,84	K	17,10
(II)	Gef.	Al	12,02	K	18,00

Alkoholyse:

0,1679 g (II) liefern 33,5 Nccm Äthan (MS).

Ber. für (II): 33,0 Nccm Äthan.

Nach Abdestillieren des Benzols aus dem Filtrat, zuletzt bei $100^{\circ}/0,001$ Torr erhielt man 23,1 g KAlEt₄. Ausbeute: 50,4 %, bezogen auf eingesetztes Kalium.

Aluminium-Bestimmung:

0,1133 g verbrauchen 6,25 ccm n/10 Komplexon-Lösung (5,51 mAtAl/g).

Kalium-Bestimmung:

0,1171 g verbrauchen 5,6 ccm n/10 Salzsäure (4,78 mAtK/g).

Alkoholyse:

0,2023 g liefern 94 Nccm Äthan (MS);

Ber. für KAlEt₄ 99,6 Nccm Äthan.

Gef. Al : K : C₂H₆ = 1 : 0,865 : 3,68

7.2.3. Styrol vorgelegt und Triäthylaluminium zugetropft

In einem 250 ccm Dreihalskolben wurden zu 30 g (288 mMol) Styrol in 50 ccm THF 7,8 g (200 mAt) Kalium in zwei Portionen gegeben und 20,6 g (181 mMol) AlEt_3 bei -20° innerhalb von 24 Stdn. zugetropft. Danach wurde die Reaktionsmischung noch 24 Stdn. bei 20° gerührt. Nach Abtrennen vom nicht reagiertem Kalium (0,6 g = 15,4 mAt) wurde der ausgefallene Niederschlag abfiltriert. Nach dem Trocknen bei $80^\circ/0,001$ Torr wurden 13,8 g rotes Pulver erhalten. Ausbeute: 14 %, bezogen auf umgesetztes Kalium.

Aluminium-Bestimmung:

0,2469 g verbrauchen 4,45 ccm n/10 Komplexon-Lösung (1,80 mAtAl/g).

Kalium-Bestimmung:

0,2291 g verbrauchen 4,2 ccm n/10 Salzsäure (1,87 mAtK/g).

Gef. Al 4,86 K 7,31

Alkoholyse:

0,4544 g liefern 61 Nccm Äthan (MS).

Hydrolyse:

8,2 g wurden hydrolysiert. Nach Abdestillieren des Äthers über einer 50 cm-Vigreux-Kolonne wurde der Rückstand fraktioniert (60° Öl-Badtemperatur, 0,15 Torr).

Destillat: 3,3 g (GC 1):

69,4 % Äther

23,1 % Äthylbenzol = 7,2 mMol (0,88 mMol/g)

0,2 % 1,4 Diphenylbutan

Rückstand: 4,6 g farblose Kristalle:

(MS): Verbindung mit intensiver Masse 210 ($n = 2$). Bei höheren Verdampfungstemperaturen konnten noch die Massen 314 ($n = 3$), 418 ($n = 4$), 522 ($n = 5$) und 626 ($n = 6$) nachgewiesen werden.

Aus dem Filtrat wurde THF abdestilliert und der Rückstand 24 Stdn. bei $80^{\circ}/0,001$ Torr getrocknet. Der farblose, pulvrige Rückstand wurde auf eine G-3 Fritte gebracht und mit ca. 200 ccm Benzol gewaschen.

Als in Benzol unlösliches, farbloses Pulver blieben nach dem Trocknen bei $70^{\circ}/0,001$ Torr 10,8 g zurück. Ausbeute: 22.%, bezogen auf umgesetztes Kalium.

Aluminium-Bestimmung:

0,2014 g verbrauchen 7,3 ccm n/10 Komplexon-Lösung (3,63 mAtAl/g).

Kalium-Bestimmung:

0,1889 g verbrauchen 7,1 ccm n/10 Salzsäure (3,76 mAtK/g).

Gef. Al 9,79 K 14,66

Alkoholyse:

0,2810 g liefern 49,6 Nccm Äthan (7,88 mMol/g) (MS).

Hydrolyse:

5,5 g gaben nach der Hydrolyse 5,0 g ätherischer Lösung folgender Zusammensetzung (GC 1):

41,1 % Äther

29,6 % Äthylbenzol = 13,9 mMol (2,53 mMol/g)

26,9 % 1,4-Diphenylbutan = 6,4 mMol (1,16 mMol/g)

Al : K : C_2H_6 : $C_6H_5C_2H_5$: $C_6H_5(CH_2)_4C_6H_5$

Gef. 1 : 1,03 : 2,17 : 0,698 : 0,32

Aus der benzolischen Lösung wurde Benzol abdestilliert und der Rückstand 24 Stdn. bei $90^{\circ}/0,001$ Torr getrocknet. Es wurden 29,3 roter, glasartiger Rückstand erhalten. Ausbeute: 51,7 %, bezogen auf umgesetztes Kalium.

Aluminium-Bestimmung:

0,1734 g verbrauchen 5,55 ccm n/10 Komplexon-Lösung.
(3,2 mAtAl/g).

Kalium-Bestimmung:

0,1961 g verbrauchen 6,4 ccm n/10 Salzsäure (3,26 mAtK/g).

Alkoholyse:

0,1090 g liefern 24,4 Nccm Äthan (9,94 mMol/g) (MS).

Hydrolyse:

28,8 g wurden hydrolysiert. Nach Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand destilliert (Öl-Bad Temp. 60° , 0,15 Torr).

Destillat: 5,95 g (GC 1):

91,1 % Äther

2,6 % Äthylbenzol = 1,46 mMol

0,7 % 1,4-Diphenylbutan = 0,198 mMol

Rückstand: 10,65 g farblose Kristalle.

(MS): Verbindung mit intensiver Masse 210 ($n = 2$). Bei höheren Verdampfungstemperaturen konnten noch die Massen 314 ($n = 3$), 418 ($n = 4$), 522 ($n = 5$) und 626 ($n = 6$) nachgewiesen werden.

7.3. Mit Kaliumamalgam und Triäthylaluminium

In einem 500 ccm Dreihalskolben (versehen mit KPG-Rührer und Tropftrichter) wurden 1350 g 0,41 proz. Kaliumamalgam (138,5 mAtK) und 9,0 g (86,5 mMol) Styrol in 50 ccm Benzol vorgelegt. Unter kräftigem Rühren tropfte ich 16,2 g (142 mMol) $AlEt_3$ bei 20° während 4 Stdn. zu. Nach 18 Stdn. änderte sich die Konzentration des Amalgams nicht mehr (0,10 % K). Während der Reaktion ausgefallenes weißes Pulver wurde durch Filtration über eine G-3 Fritte von der benzolischen Lösung abgetrennt und bei $20^\circ/0,001$ Torr getrocknet. Es wurden 6,0 g (II) erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 25,2 % bezogen auf umgesetztes Kalium.

Aluminium-Bestimmung:

0,1930 g (II) verbrauchen 8,25 ccm n/10 Komplexon-Lösung (4,28 mAtAl/g).

Kalium-Bestimmung:

0,1655 g (II) verbrauchen 6,9 ccm n/10 Salzsäure (4,17 mAtK/g).

$KAlC_{12}H_{18}$ (228)	Ber.	Al	11,84	K	17,10
(II)	Gef.	Al	11,54	K	16,25

Alkoholyse:

0,2058 g (II) liefern 39,8 Nccm Äthan (MS);

Ber. 40,5 Nccm Äthan.

Hydrolyse:

3,4 g (II) gaben nach der Hydrolyse 5,7 g ätherischer Lösung folgender Zusammensetzung (GC 1):

83,3 % Äther

16,7 % Äthylbenzol = 8,96 mMol (2,64 mMol/g)

Nach Abdestillieren des Benzols vom Filtrat konnten 13,9 g Kaliumtetraäthylaluminium als Rückstand erhalten werden. Ausbeute: 74,2 % bezogen auf umgesetztes Kalium.

Aluminium-Bestimmung:

0,1048 g verbrauchen 5,75 ccm n/10 Komplexon-Lösung (5,49 mAtAl/g).

Kalium-Bestimmung:

0,1311 g verbrauchen 7,2 ccm n/10 Salzsäure (5,49 mAtK/g).

Alkoholyse:

0,3133 g liefern 148,5 Nccm Äthan (MS).

Ber. 154,5 Nccm Äthan.

$\text{KAlC}_8\text{H}_{20}$ (182)	Ber.	Al	14,83	K	21,4
	Gef.	Al	14,81	K	21,4

8. Reaktion von Triäthylaluminium, Natrium und trans-Stilben

8.1. In THF

Zu 23,1 g (203 mmol) AlEt_3 wurden unter Rühren 30 ccm THF getropft und eine Lösung von 18 g (100 mmol) trans-Stilben in 50 ccm THF zugegeben. 4,6 g (200 mAt) Natrium gab ich in kleinen Portionen innerhalb von 48 Stdn. zu. Schon nach der Reaktion der ersten Mengen Natrium färbte sich die Reaktionsmischung gelbrot. Nach 5-tägigem Rühren bei 20° trennte ich die rote Lösung vom nicht umgesetzten Natrium (1,1 g = 47,8 mAt) ab. Aus der Lösung wurde THF abdestilliert und der Destillationsrückstand 24 Stdn. bei 90°/0,001 Torr getrocknet. Ich erhielt eine dunkelrote, glasartige feste Substanz, die nach 2-stündi-

gem Kochen mit 150 ccm Benzol und Filtration der heißen Mischung einen weißen Niederschlag und eine rote Lösung gab. Der Niederschlag wurde noch mit ca. 100 ccm heißem Benzol gewaschen und 24 Stdn. bei 80°/0,001 Torr getrocknet. Es wurden 6,55 g (III) erhalten. Ausbeute: 11,85 % bezogen auf umgesetztes Natrium.

Aluminium-Bestimmung:

0,1551 g (III) verbrauchen 5,4 ccm n/10 Komplexon-Lösung (3,48 mAtAl/g).

Natrium-Bestimmung:

0,1688 g (III) verbrauchen 5,8 ccm n/10 Salzsäure (3,44 mAtNa/g).

NaAlC ₁₈ H ₂₂	(288)	Ber.	Al 9,38	Na 7,98
(III)		Gef.	Al 9,4	Na 7,9

Alkoholyse:

0,5000 g liefern 78,5 Nccm Äthan (MS);

Ber. 77,8 Nccm Äthan.

Hydrolyse:

4,1 g liefern 2,0 g eines festen kristallinen Stoffes folgender Zusammensetzung (GC 1):

85,2 % Diphenyläthan = 9,36 mmol (2,28 mmol/g)

1,7 % cis-Stilben

2,4 % trans-Stilben

	Al	:	Na	:	C ₂ H ₆	:	C ₆ H ₅ (CH ₂) ₂ C ₆ H ₅
Ber.	1	:	1	:	2	:	1
Gef.	1	:	0,99	:	2,01	:	0,655

Aus dem Filtrat konnte ich nach Abdestillieren des THF und Trocknen des Rückstandes bei 80°/0,001 Torr 27,8 g dunkelroten, zähen Stoff erhalten, der nach der Hydrolyse neben Äthan 0,44 mmol Diphenyläthan pro g Substanz lieferte (GC 1).

8.2. In Benzol

Ähnlich wie unter 8.1. beschrieben wurde eine gesättigte Lösung von trans-Stilben, diesmal in Benzol zu AlEt_3 gegeben. Unter kräftigem Rühren gab ich bei 20° 0,8 g Natrium zu. Innerhalb von 3 Stdn. fiel sehr viel Aluminium aus und die Mischung färbte sich grün. Die Reaktion wurde unterbrochen und nicht weiter untersucht.

9. Reaktion von Triäthylaluminium, Natrium und Tolan

Zu einer Lösung von 13 g (73 mmol) Tolan und 18,4 g (161,5 mmol) AlEt_3 in 100 ccm Benzol wurden 3,5 g (152 mAt) Natrium in vier Portionen innerhalb von 20 Stdn. zugegeben. Die Farbe der Reaktionsmischung änderte sich von gelb in hellbraun. Nach 5-tägigem Rühren bei 20° hatten 1,1 g (47,8 mAt) Natrium noch nicht reagiert. Das ausgefallene braune Pulver wurde über eine G-3 Fritte von der Lösung getrennt, mit ca. 100 ccm kaltem Benzol gewaschen und 20 Stdn. bei $80^\circ/0,001$ Torr getrocknet. Es wurden 17,2 g (IV) als gelbbraunes Pulver erhalten.

Ausbeute: 75,3 % bezogen auf umgesetztes Natrium.

Aluminium-Bestimmung:

0,1365 g (IV) verbrauchen 5,95 ccm n/10 Komplexon-Lösung (4,36 mAtAl/g).

Natrium-Bestimmung:

0,1909 g (IV) verbrauchen 8,7 ccm n/10 Salzsäure (4,36 mAtNa/g).

$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{C}_{26}\text{H}_{40}$ (452)	Ber. Al	11,95	Na	10,18
	Gef. Al	11,78	Na	10,49

Hydrolyse:

0,1972 g (IV) liefern 58,0 Nccm Äthan (MS);

Ber. 58,9 Nccm Äthan.

10,2 g (IV) liefern nach der Hydrolyse 4,2 g ölig-halbkristallinen Stoff folgender Zusammensetzung (GC 1):

84,8 % cis-Stilben = 21 mmol (2,06 mmol/g)
6,0 % trans-Stilben

Al : Na : C₂H₆ : C₆H₅-CH=CH-C₆H₅

Ber. 1 : 1 : 3 : 0,5

Gef. 1 : 1,04 : 3,0 : 0,48

6,2 g (IV) wurden 12 Stdn. mit heißem Benzol extrahiert. Nach dem Trocknen (80°/0,1 Torr) wurden 3,4 g hellgelbes Pulver als Extraktionsrückstand erhalten. Ausbeute 48,2 %, bezogen auf eingesetztes Natrium.

NaAlC₁₈H₂₀ (286) Ber. Al 9,45 Na 8,06

Gef. Al 10,78 Na 9,52

Alkoholyse:

0,1733 g lieferten 34,5 Nccm Äthan (MS);

Ber. 27,6 Nccm Äthan.

Gef. Al : Na : C₂H₆ = 1 : 1,038 : 2,25

10. Reaktion von Trimethylaluminium, Natrium und Allen

Zu einer Lösung von 14,7 g (204 mmol) AlMe_3 in 60 ccm THF wurden bei -80° 50 ccm bei -80° kondensiertes MAPP - Gas [35 % Allen, 36 % Propan, 17 % Propen (MS)] gegeben. Nach der Zugabe von 3,4 g (147,8 mAt) Natrium in kleinen Portionen innerhalb von 24 Stdn. wurde die Mischung 8 Tage bei -80° gerührt. Eine kleine Menge an ausgefallenen weißen Kristallen löste sich beim Erwärmen auf 20° . Nach dem Abfiltrieren des nicht umgesetzten Natriums (1,8 g (78,3 mAt)) destillierte ich THF und überschüssiges $\text{AlMe}_3 \cdot \text{THF}$ ab. Der farblose Rückstand wurde 24 Stdn. bei $80^\circ/0,001$ Torr getrocknet. Dabei änderte sich die Farbe des Rückstands in hellgrün. Es wurden 9,4 g trocknes, hellgrünes Pulver als Rückstand erhalten. Ausbeute: 89 % bezogen auf umgesetztes Natrium.

Aluminium-Bestimmung:

0,1204 g verbrauchen 8,3 ccm n/10 Komplexon-Lösung (6,9 mAtAl/g).

Natrium-Bestimmung:

0,1396 g verbrauchen 9,2 ccm n/10 Salzsäure (6,6 mAtNa/g).

Gef. Al 18,6 Na 15,16

Hydrolyse:

0,2250 g liefern 129,4 Nccm Methan und 12,6 Nccm Propen (MS). Nach der Hydrolyse von 5,3 g Substanz konnten keine höheren Kohlenwasserstoffe nachgewiesen werden (GC).

Gef. Al : Na : CH_4 : C_3H_6 = 1 : 0,96 : 3,25 : 0,316

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

C=C Valenzschwingung bei 1590 cm^{-1} .

11. Reaktion von Trialkylaluminium, Alkalimetall und Butadien

11.1. Mit Natrium und Trimethylaluminium in THF

In einer Apparatur, wie oben beschrieben (2 l-Kolben), wurden bei -10° zu 587 g $\text{AlMe}_3 \cdot \text{THF}$ (2065 mAtAl) und 150 ccm bei -80° kondensiertem Butadien 35,5 g (1544 mAt) Natrium in mehreren Portionen während 24 Stdn. zugegeben. Nach Verschwinden von ca. $3/4$ des eingesetzten Natrium fiel ein farbloses, grobkristallines Pulver aus. Nach 3-tägigem Rühren bei -10° hatte alles Natrium reagiert. Das farblose Pulver wurde über eine G-2 Fritte von der THF-Lösung getrennt, mit ca. 700 ccm Benzin (Siedebereich $50-90^{\circ}$) gewaschen und 24 Stdn. bei $80^{\circ}/0,001$ Torr getrocknet. Es wurden 91,9 g (VI) als farbloses Pulver erhalten. Ausbeute: 35,1 % d.Th. bezogen auf eingesetztes Natrium.

Aluminium-Bestimmung:

0,1321 g verbrauchen 7,8 ccm n/10 Komplex-Lösung (5,90 mAtAl/g).

Natrium-Bestimmung:

0,1139 g verbrauchen 6,8 ccm n/10 Salzsäure (5,97 mAtNa/g).

Gef. Al 15,9 Na 13,7

Alkoholyse:

0,1410 g liefern 35,3 Nccm Methan und 12,4 Nccm Butene (MS).

	Al	:	Na	:	CH_4	:	C_4H_8
Ber.	1	:	1	:	2	:	1
Gef.	1	:	1,01	:	1,9	:	0,67

Aus dem Filtrat wurden THF und überschüssiges $\text{AlMe}_3 \cdot \text{THF}$ abdestilliert, zuletzt bei $80^{\circ}/0,001$ Torr. Als Rückstand blieben 95,8 g farbloses Pulver. Ausbeute 47,8 % bezogen auf eingesetztes Natrium.

Aluminium-Bestimmung:

0,0932 g verbrauchen 7,35 ccm n/10 Komplexon-Lösung (7,89 mAtAl/g).

Natrium-Bestimmung:

0,1352 g verbrauchen 10,4 ccm n/10 Salzsäure (7,69 mAtNa/g).

Gef. Al 21,3 Na 17,7

Alkoholyse:

0,2691 g liefern 172,4 Nccm Methan und 9,1 Nccm Butene (MS).

Gef. Al : Na : CH₄ : C₄H₈ = 1 : 0,975 : 3,68 : 0,193

Aus dem Waschbenzin wurden nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Trocknen des Rückstandes bei 80°/0,001 Torr 26 g farblo-
ses Pulver erhalten. Ausbeute: 14,7 % bezogen auf eingesetz-
tes Natrium.

Gef. Al 22,45 Na 20,01

Gef. Al : Na : CH₄ : C₄H₈ = 1 : 1,045 : 3,45 : 0,2

11.1.1. Reaktionen von (VI)

11.1.1.1. Umkristallisation von (VI)

Zu 13,2 g Rohprodukt von (VI) wurden in einem 250 ccm Zweihals-
kolben, der mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter
ausgerüstet war, 67,2 g (934 mmol) THF zugetropft und auf 50°
erwärmt. Die Lösung wurde bei 50° von Ungelöstem (nach dem Trock-
nen bei 80°/0,001 Torr erhielt ich 1,98 g (VI) zurück) abge-
trennt und 3 Stdn. bei 80° (Ölbad-Temperatur) gekocht. Bei die-
ser Operation wurde die Lösung gelb. Nach langsamem Abkühlen und
längerem Stehen bei 20° fielen große durchsichtige Kristalle
aus. Nach der Trennung von der Mutterlauge erhielt man 14,4 g

(VI)·4 THF.

Aluminium-Bestimmung:

0,2897 g (VI)·4 THF verbrauchen 7,05 ccm n/10 Komplexon-Lösung (2,43 mAtAl/g).

Natrium-Bestimmung:

0,3489 g (VI)·4 THF verbrauchen 8,8 ccm n/10 Salzsäure (2,52 mAtNa/g).

NaAlC ₂₂ H ₄₄ O ₄ (422)	Ber.	Al	6,40	Na	5,45
(VI)·4 THF	Gef.	Al	6,57	Na	5,80

Die Ergebnisse der Alkoholyse, Hydrolyse und Deuterolyse sind in der Tabelle 8 zusammengefaßt.

Tabelle 8

(VI)·4 THF [g]	0,3129		0,3824		0,3527	
	ALKOHOLYSE		HYDROLYSE		DEUTEROLYSE	
	Nccm	mMol/g	Nccm	mMol/g	Nccm	mMol/g
CH ₄ (MS)	34,5	4,93	43,1	5,01	40,8	5,17
Gesamtbutene(MS)	14,0	2,0	20,0	2,34	18,85	2,39
Buten-1 % ⁺⁾	n.b.		37,4		38,5	
Buten-2 cis % ⁺⁾	n.b.		50,1		57,2	
Buten-2 tr. % ⁺⁾	n.b.		12,48		4,2	
Al : Na:	1 : 1,036 :		1 : 1,036 :		1 : 1,036 :	
CH ₄ :	2,06 :		2,07 :		2,12 :	
C ₄ H ₈	0,825		0,961		0,980	

+) Bedingungen: GC 4

NMR-Spektrum

^1H -NMR-Spektrum/60 MHz, TMS als innerer Standard, gesättigte Lösung in Octadeutero-tetrahydrofuran:

Protonen:	2 H_A	4 H_X	6 H_{CH_3}
τ [ppm]	4,88	9,45	11,20

IR-Spektrum:

C=C Valenzschwingung bei

(THF-Lösung) 1590 cm^{-1}

(KBr-Preßling) 1585 cm^{-1}

Aus der Mutterlauge fielen nach Abdestillieren von ca. 30 ccm THF weitere 5,6 g (VI)·4 THF aus. Diese Kristalle waren jedoch viel kleiner als die zuerst ausgefallenen, haben aber die gleiche Zusammensetzung.

Die Mutterlauge der 2. Kristallisation wurde eingeengt, zuletzt 6 Stdn. bei 80°/0,001 Torr. Man erhielt 2,0 g eines schwach gelben Pulvers.

Gef. Al 15,35 Na 13,6

Alkoholyse:

0,3004 g liefern 80,4 Nccm Methan und 15,6 Nccm Butene (MS).

Hydrolyse:

0,1486 g liefern 46,8 Nccm Methan und 10,0 Nccm Butene (MS)

	Al	:	Na	:	CH_4	:	C_4H_8	
Gef.	1	:	1,04	:	2,08	:	0,403	Alkoholyse
Gef.	1	:	1,04	:	2,14	:	0,455	Hydrolyse

11.1.1.2. Abziehen des THF aus (VI)•4 THF

Aus (VI)•4 THF wurde THF bei verschiedenen Temperaturen abgezogen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 zusammengefaßt.

11.1.1.3. Reaktion von (VI) mit Methyljodid

19,2 g (VI) (106,3 mMol; 106,4 mMol Na; 82 mMol Butene) wurden in 100 ccm Diglyme gelöst. 29,2 g (205 mMol) Methyljodid wurden bei 20° langsam unter starkem Rühren zugetropft. Nach 20 Stdn. Rühren wurde die Lösung von ausgefallenem NaJ abfiltriert und nach Abdestillieren von überschüssigem Methyljodid wie üblich hydrolysiert. Neben 4560 Nccm Methan (MS) (89 % des Eingesetzten) erhielt ich in der Kühlfalle (-80°) 4,6 g Flüssigkeit folgender Zusammensetzung (GC 4):

83,1 %	3-Methylbuten-(1)	=	54,6 mMol
0,2 %	Penten-(2) cis		

d.h., 67 % der eingesetzten C₄-Reste wurden nach der Reaktion und Hydrolyse als C₅-Olefine zurückgewonnen.

11.1.1.4. Oxydation von (VI)

In einem 50 ccm Zweihalskolben wurden 0,6749 g (VI) (3,69 mMol; 3,74 mMol Na; 7 mMol Methan und 2,85 mMol Butene) in 5 ccm Diglyme gelöst. Der Kolben wurde evakuiert, dann ließ ich aus einer mit Sauerstoff gefüllten Bürette (9,4 mMol O₂) vorsichtig O₂ einströmen. Es wurde bei 20° 48 Stdn. gerührt und dann hydrolysiert. In der Bürette erhielt ich nach dieser Operation 290 Nccm Gas mit folgender Zusammensetzung (MS):

91,4 Nccm Methan	=	4,08 mMol
46,4 Nccm Butadien	=	1,76 mMol
6,72 Nccm Butene	=	0,3 mMol
127,6 Nccm O ₂	=	5,7 mMol

d.h. ca. 1 mMol O₂ wurde pro mMol Komplex aufgenommen.

11.1.1.5. Reaktion von (VI) mit Dimethylaluminiumchlorid

Zu 50 g AlMe₂Cl·THF (49 mAt Cl) wurde unter Rühren eine Lösung von 9 g (VI) (49,5 mAt Na) in 50 ccm THF während 3 Stdn. bei 20° getropft. Nach 24 Stdn. Rühren wurde das ausgefallene NaCl (2,6 g, gef. 42,3 mAt Cl) über eine G-3 Fritte abfiltriert. Aus dem Filtrat wurde AlMe₃·THF bei 80°/0,001 Torr abdestilliert. Als Rückstand blieben 6,2 g. Ausbeute: 38,6 %, bezogen auf eingesetztes Aluminium.

AlC ₉ H ₁₇ O (168)	Ber. Al	16,1
	Gef. Al	16,5

Alkoholyse:

0,3100 g lieferten 45,5 Nccm Methan und 0,9 Nccm Butene (MS).

$$\text{Gef. Al : CH}_4 = 1 : 1,067$$

Hydrolyse:

5,0 g lieferten nach der Hydrolyse 5,6 g ätherische Lösung. Die Lösung wurde destilliert:

- 1) bei 40° Ölbad-Temperatur ging nur Äther über;
- 2) bei 40°/0,1 Torr wurden 1,4 g Flüssigkeit folgender Zusammensetzung erhalten (GC 1):

85 % Äther
11,5 % Butanol = 2,18 mMol
2,0 % Octadien-(1,7) = 0,254 mMol
1,0 % Octenol = 0,11 mMol

3) bei 130° Ölbad-Temperatur und 0,1 Torr wurden 1,2 g Flüssigkeit folgender Zusammensetzung erhalten (GC 1):

80 % Octenol = 7,5 mMol
17 % C₁₆ Bereich

11.2. Mit Kalium und Trimethylaluminium in THF

Zu 29,7 g (214 mMol) AlMe₃ wurden 70 ccm THF getropft, auf -10° gekühlt und 50 ccm kondensiertes Butadien zugegeben. 8,3 g (213 mAt) Kalium wurden portionsweise während 24 Stdn. zugegeben. Unter kräftigem Rühren verschwand die eingesetzte Menge Kalium innerhalb von drei Tagen. Aus der hellen Lösung wurde THF abdestilliert, zuletzt bei 80°/0,001 Torr. Das erhaltene farblose Pulver wurde auf eine G-3 Fritte gebracht, mit ca. 1300 ccm Äther gewaschen und 15 Stdn. bei 20°/0,001 Torr getrocknet. Es wurden 28,1 g farbloses Pulver erhalten, die 71,4 % des eingesetzten Kaliums enthielten.

Aluminium-Bestimmung:

0,1805 g verbrauchen 9,6 ccm n/10 Komplexon-Lösung (5,31 mAtAl/g)

Kalium-Bestimmung:

0,1922 g verbrauchen 10,4 ccm n/10 Salzsäure (5,41 mAtK/g).

Gef. Al 14,34 K 21,1

Hydrolyse:

0,2511 g liefern 86 Nccm Methan und 2,98 Nccm Butene (MS).

19,9 g gaben nach der Hydrolyse 7,8 g ätherischer Lösung folgender Zusammensetzung (GC 2):

Äther

30,3% Octadien-(1,7) = 43 mMol (2,16 mMol/g)
30,4% Octadien-(1,6) und -(2,6)

Al : K : CH₄ : C₄H₈ : C₈H₁₄

Gef. 1 : 1,02 : 2,89 : 0,083 : 0,407

IR-Spektrum

Die C=C-Valenzschwingung zeigt eine breite Bande bei 1625 cm⁻¹. In der THF-Lösung ist die Bande in zwei aufgespalten: 1630 cm⁻¹ und 1615 cm⁻¹.

Aus dem Äther, mit welchem die Probe gewaschen wurde, konnten nach dem Einengen noch 6,7 g (16,4 % bezogen auf eingesetztes Kalium) des gleichen Stoffs gewonnen werden.

11.3. Allgemeine Beschreibung der in der Tabelle 6 dargestellten Umsetzungen

- 11.3.1. a) Mit Lithium und Triäthylaluminium in THF
- 11.3.2. b) Mit Natrium und Trimethylaluminium in Äther
- 11.3.3. c) Mit Natrium und Triäthylaluminium in THF
- 11.3.4. d) Mit Kalium und Trimethylaluminium in Äther
- 11.3.5. e) Mit Kalium und Triäthylaluminium in THF

Alle Umsetzungen sind in Apparaturen wie schon vorher beschrieben ausgeführt worden. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über Größe der Ansätze und die Reaktionsbedingungen.

Tabelle 9

	ALR ₃ [g (mMol)]	M [g (mAt)]	Butadien [ccm]	Temp. [°C]	Reakt.-Dauer [Stunden]	nicht reagier- tes M [g (mAt)]	Lösungs- mittel [ccm]
a)	23,2 (204)	1,4 (201,5)	20	-10	72	0,6 (86,3)	60
b)	18,1 (251)	5,7 (247)	50	-10	72	1,5 (65,2)	50
c)	24,8 (218)	4,7 (204)	30	- 5	96	1,4 (61)	60
d)	18 (250)	9,6 (246)	50	-10	120	-	50
e)	34 (298)	11,7 (300)	50	-15	72	1,7 (43,6)	60

a) Nach der Trennung vom nicht umgesetzten Lithium wurde das THF abdestilliert und der Rückstand 48 Stdn. bei $80^{\circ}/0,001$ Torr getrocknet. Dabei sublimierten 1,1 g LiAlEt_4 ab. Als Rückstand blieben 19,5 g eines hellgelben Stoffs mit 16,4 % Al und 4,38 % Li. Die Substanz wurde 24 Stdn. mit heißem Benzol extrahiert. Rückstand und Benzolextrakt - letzterer nach Abdampfen des Lösungsmittels - wurden bei $80^{\circ}/0,001$ Torr getrocknet.

<u>Analyse:</u>	<u>Rückstand</u>	<u>Extrakt</u>
Menge	7,5 g	11,8 g
Ausbeute (bez.auf umges.Li)	37,6 %	61,5 %
Al % (mAt/g)	14,65 (5,42)	14,8 (5,5)
Li % (mAt/g)	3,95 (5,48)	4,11 (5,92)

<u>Hydrolyse</u>	<u>Rückstand</u>	<u>Extrakt</u>
Menge:	6,6 g	11,0 g
ätherische Lösung	1,9 g	0,8 g
Zusammensetzung (GC 3):		
Octadien-(1,7)	30,5 %	41,0 %
Octadien-(1,6)tr	17,0 %	11,5 %
Octadien-(1,6)cis	8,2 %	7,7 %
Octadien-(2,6)tr,tr	2,5 %	1,1 %
Octadien-(2,6)tr,cis	1,4 %	1,0 %
Octadien-(2,6)cis,cis	0,6 %	0,3 %
Äther	31,1 %	22,8 %
Menge	0,3401 g	0,4328 g
Entwickeltes Gas (MS):		
Äthan	90,2 Nccm	170,0 Nccm
Gesamtbutene	13,6 Nccm	9,8 Nccm

	<u>Rückstand</u>	<u>Extrakt</u>
Butene bestehen aus (GC 4):		
Buten-(1)	56,6 %	44,1 %
Buten-(2)cis	28,3 %	32,4 %
Buten-(2)tr	15,1 %	23,5 %

	Al	:	Li	:	C_2H_6	:	C_4H_8	:	C_8H_{14}
Gef.in Rückstand	1	:	1,01	:	2,18	:	0,329	:	0,291
Gef.in Extrakt	1	:	1,065	:	3,2	:	0,185	:	0,075

b) Nach der Trennung vom nicht umgesetzten Na wurde der ausgefallene farblose Niederschlag von der ätherischen Lösung abfiltriert und bei $80^\circ/0,001$ Torr getrocknet. Es wurden 3,9 g farbloses Pulver erhalten.

Gef. Al 18,93 Na 16,45

Alkoholyse:

0,1557 g liefern 71,3 Nccm Äthan und 9,9 Nccm Butene (MS)

Al : Na : CH_4 : C_4H_8 = 1 : 1,01 : 2,9 : 0,404

Aus dem Filtrat wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand 24 Stdn. bei $80^\circ/0,001$ Torr getrocknet. Es wurden 19,2 g weißes Pulver erhalten.

Gef. Al 22,25 Na 18,0

Hydrolyse:

0,2060 g liefern 109,5 Nccm Methan und 12,7 Nccm Butene (MS).

11,7 g gaben nach der Hydrolyse 3,35 g ätherischer Lösung folgender Zusammensetzung (GC 3):

90 % Äther

5,5 % Octadien-(1,7) = 2,07 mmol

1,3 % Octadiene-(1,6) und -(2,6)

Al : Na : CH₄ : C₄H₈ : C₈H₁₄ = 1 : 0,95 : 2,87 : 0,335 : 0,021

c) Nach der Trennung vom nicht umgesetzten Natrium wurden das THF und überschüssiges AlEt₃.THF, zuletzt bei 100°/0,001 Torr, abdestilliert. Der Destillationsrückstand, ein farbloses Pulver, wurde 12 Stdn. mit heißem Benzol extrahiert. Der Extraktionsrückstand und Benzolextrakt wurden bei 60°/0,001 Torr bzw. bei 90°/0,001 Torr getrocknet.

<u>Analyse:</u>	<u>Rückstand</u>	<u>Extrakt</u>
Menge	4,6 g	18 g
Ausbeute (bez.auf umges.Na)	16,85 %	74,8 %
Al % (mAt/g)	13,22 (4,90)	15,71 (5,84)
Na % (mAt/g)	12,05 (5,24)	13,63 (5,94)

Alkoholyse:

Menge	0,1757 g	0,1840 g
Entwickeltes Gas (MS):		
Äthan	57,1 Nccm	72,8 Nccm
Gesamtbutene	1,12 Nccm	3,18 Nccm

Hydrolyse:

Menge	4,0 g	12,1 g
ätherische Lösung	3,4 g	3,0 g

	<u>Rückstand</u>	<u>Extrakt</u>
Zusammensetzung (GC 3):		
Äther	77,3 %	38,8 %
Octadien-(1,7)	17,9 %	23,6 %
C ₈ -Bereich	2,4 %	-
Octan	-	14,6 %

Al : Na : C₄H₈ : C₂H₆ : C₈H₁₄

Gef. in Rückstand 1 : 1,07 : 0,06 : 2,96 : 0,322

Gef. in Extrakt 1 : 1,01 : 0,13 : 3,03 : 0,145

d) Nach der Beendigung der Reaktion wurde der Niederschlag von ätherischen Lösung abfiltriert. Der Niederschlag wurde noch mit ca. 200 ccm Äther gewaschen und anschließend bei 80°/0,001 Torr getrocknet. Aus dem Filtrat wurde der Äther abdestilliert, zuletzt bei 20°/0,001 Torr.

Analyse:

Niederschlag

Filtrat

Menge	24,8 g	25,2 g
Ausbeute (bez. auf umges.K)	64,8 %	40,8 %
Al % (mAt/g)	16,28 % (6,04)	10,42 (3,88)
K % (mAt/g)	25,1 (6,43)	15,51 (3,99)

Hydrolyse:

Menge	0,2296 g	0,1552 g
Entwickeltes Gas (MS):		
Methan	100,5 Nccm	33,7 Nccm
Gesamtbutene	7 Nccm	2,07 Nccm
Menge	10,6 g	14,2 g
ätherische Lösung	5,8 g	12,3 g

Zusammensetzung (GC 3):

Äther	63,2 %	60,5 %
Octadien-(1,7)	} 30,2 %	25,6 %
Octadiene-(1,6)		6,4 %
Octadiene-(2,6)		0,9 %

Al : K : CH₄ : C₄H₈ : Octadiene

Gef.im Niederschlag 1 : 1,06 : 3,22 : 0,224 : 0,246

Gef.im Filtrat 1 : 1,03 : 2,5 : 0,154 : 0,67

c) Nach der Trennung vom nicht umgesetzten Kalium wurde die Reaktionsmischung getrocknet ($100^{\circ}/0,001$ Torr) und der Rückstand mit ca. 350 ccn kaltem Benzol gewaschen. Rückstand und Extrakt wurden bei $100^{\circ}/0,001$ Torr getrocknet.

<u>Analyse:</u>	<u>Rückstand</u>	<u>Extrakt</u>
Menge	43,6 g	5,3 g
Ausbeute (bez.auf umges.K)	84,5 %	8,8 %
Al % (mAt/g)	12,98 (4,81)	11,27 (4,17)
K % (mAt/g)	19,35 (4,95)	16,55 (4,24)

<u>Alkoholyse:</u>		
Menge	0,3304 g	0,2891 g
Entwickeltes Gas (i.S):		
Athan	111,5 Nccm	91,5 Nccm
Gesamtbutene	3,71 Nccm	3,42 Nccm

<u>Hydrolyse:</u>	
Menge	34,3 g
ätherische Lösung	12,3 g
Zusammensetzung (GC 3):	
Äther	39,5 %
Octadien-(1,7)	54,3 %
Octadien-(1,6)trans	2,0 %
Octadien-(1,6)cis	1,3 %

	Al	:	Na	:	C_2H_6	:	C_4H_8	:	Octadiene
Gef. in Rückstand	1	:	1,03	:	3,14	:	0,010	:	0,391
Gef. in Extrakt	1	:	1,03	:	3,37	:	0,012	:	

11.4. Mit Kaliumamalgam und Triäthylaluminium

In einem 1000 ccm Dreihalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter und einem Tieftemperatur-Kühler(-35° bis -40°) ausgerüstet war, wurden zu 2537 g 0,49 proz. Kaliumamalgam (319 mAt K) bei 0° bis -10° ca. 300 ccm kondensiertes Butadien gegeben. 37 g (320 mmol) AlEt₃ ließ ich unter Rühren innerhalb von 5 Stdn. zutropfen. Nach weiteren 12 Stdn. blieb die Konzentration des Kaliums im Amalgam, die durch Probenahme von Zeit zu Zeit kontrolliert wurde, konstant (0,03 %). Es war ein in Butadien unlösliches weißes Pulver ausgefallen. Nach dem Abkondensieren des überschüssigen Butadiens wurde das Pulver in Benzol suspendiert, vom Amalgam getrennt und über eine G-3 Fritte filtriert. Nach dem Trocknen (60°/0,001 Torr) erhielt man 30,4 g (VIII). Ausbeute: 51,4 %, bezogen auf eingesetztes Kalium.

Aluminium-Bestimmung:

0,1381 g (VIII) verbrauchen 7,25 ccm n/10 Komplexon-Lösung (5,25 mAtAl/g).

Kalium-Bestimmung:

0,1891 g (VIII) verbrauchen 10,2 ccm n/10 Salzsäure (5,4 mAtK/g).

K ₂ Al ₂ C ₁₆ H ₃₀ (360)	Ber.	Al	15,00	K	21,68
(VIII)	Gef.	Al	14,17	K	21,05

Alkoholyse:

0,2512 g (VIII) liefern 88 Nccm Athan und 11,0 Nccm Butene (MS).

	Al	:	K	:	C ₂ H ₆	:	C ₄ H ₈
Ber.	1	:	1	:	3	:	0,5
Gef.	1	:	1,01	:	2,94	:	0,38

NMR-Spektrum:

¹H-NMR-Spektrum (60 MHz, TMS als innerer Standard, THF-Lösung)

Protonen	2 H _A	4 H _B	18 H _D	12 H _C
τ [ppm]	4,86	9,01	10,51	

IR-Spektrum: (KBr Preßling)

C=C Valenzschwingung bei 1590 cm⁻¹

In der benzolischen Lösung konnte man noch 95 mMol KAlEt₄, entsprechend 29,8 % des eingesetzten Kaliums, nachweisen.

11.5. Mit Natrium und Triäthylaluminium in Benzol

Eine Lösung von 22,4 g (197 mMol) AlEt₃ und 50 ccm kondensiertem Butadien in 100 ccm Benzol wurden zusammen mit 2,7 g (117,5 mAt) Na 3 Tage bei 20° gerührt. Die entstandene milchige Mischung trennte ich vom nicht umgesetzten Na (0,5 g = 21,75 mAt). Nach Abdestillieren des Benzols und überschüssigen Triäthylaluminiums bei zuletzt 80°/0,001 Torr, blieben 16,1 g (IX) als farbloser, pulvriger Rückstand. Die Ausbeute war quantitativ, bezogen auf umgesetztes Na.

11.6. Mit Natrium und Triäthylaluminium-tetrahydrofuranat in Benzol

Zu einem weitgehend identischen Produkt gelangt man, wenn man unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen an Stelle von 22,4 g Triäthylaluminium 37,9 g (204 mMol) Triäthylaluminium-tetrahydrofuranat einsetzt. Hier betrug die Ausbeute an Produkt 16,2 g (IX).

$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{C}_{16}\text{H}_{36}$ (328)	Ber.	Al 16,45	Na 14,02
(IX)	Gef. in 11.5.:	Al 16,08	Na 13,60
	Gef. in 11.6.:	Al 15,35	Na 13,19

Die Ergebnisse der Hydrolyse sind in der Tabelle 10 zusammengefaßt.

Tabelle 10

	11.5.		11.6.	
Einwaage (g)	0,2313		0,5030	
	[Nccm]	[mMol/g]	[Nccm]	[mMol/g]
C_2H_6 (MS)	90,8	17,55	194,2	17,24
Gesamt-Butene	13,45	2,60	29,4	2,61
% Buten-(1) ⁺)	39,6		36,1	
% Buten-(2)cis ⁺)	44,4		46,2	
% Buten-(2)tr ⁺)	15,9		17,7	
Al : Na	1 : 0,995		1 : 1,0	
: C_2H_6 : C_4H_8	: 2,95 : 0,437		: 3,03 : 0,46	

⁺) Bedingungen: (GC 4)

IR-Spektrum (KBr Preßling)

11.5. C=C Valenzschwingungen	1575 cm^{-1} ,	1625 cm^{-1}
11.6. C=C Valenzschwingungen	1580 cm^{-1} ,	1625 cm^{-1}

NMR-Spektrum:

¹H-NMR-Spektrum (60 MHz, TMS als innerer Standard, Lösung in THF)

Protonen		2 H _A	4 H _B	18 H _D	12 H _C
11.5.	τ	4,88	9,06		10,49
11.6.	τ	4,9	9,12		10,60

12. Reaktion von Trialkylaluminium, Alkalimetall und Isopren

12.1. Mit Natrium und Trimethylaluminium in THF

Zu 15,65 g (220 mmol) AlMe₃ wurden 50 ccm THF und anschließend 11,7 g (174 mmol) Isopren getropft. 4,5 g (195 mmol) Natrium wurden portionsweise innerhalb von 20 Stdn. zugegeben. Unter kräftigem Rühren wurde die Reaktion 24 Stdn. bei 0° und weitere zwei Tage bei 20° geführt. In dieser Zeit hatte die eingesetzte Menge Natrium reagiert, und aus der Lösung fielen Kristalle aus. Nach der Trennung von der Lösung über eine G-3 Fritte wurden die weiß-grauen Kristalle 24 Stdn. bei 80°/0,001 Torr getrocknet. Es wurden 9,2 g (X) erhalten, was einer Ausbeute von 29,7 %, bezogen auf eingesetztes Na, entspricht.

Aluminium-Bestimmung:

0,0921 g verbrauchen 5,8 ccm n/10 Komplexon-Lösung (6,3 mmol Al/g).

Natrium-Bestimmung:

0,1339 g verbrauchen 8,4 ccm n/10 Salzsäure (6,28 mmol Na/g).

NaAlC ₇ H ₁₄	(148)	Ber.	Al	18,24	Na	15,55
(X)		Gef.	Al	17,0	Na	14,45

Alkoholyse:

0,2879 g liefern 104 Nccm Methan (MS) und 12,5 Nccm 2-Methylbuten-1 (GC 4).

IR-Spektrum: (KBr Preßling)

C=C Valenzschwingung bei 1594 cm^{-1} .

Al : Na : CH_4 : 2-Methyl-buten-1
 Gef. 1 : 0,99 : 2,57 : 0,3

Aus dem Filtrat wurde THF abdestilliert und anschließend 24 Stdn. bei $80^\circ/0,001$ Torr getrocknet. Man erhielt 17,8 g weißen Stoff, was einer Ausbeute von 63,6 %, bezogen auf eingesetztes Na, entspricht.

Aluminium-Bestimmung:

0,1171 g verbrauchen 8,8 ccm n/10 Komplexon-Lösung (7,51 mAtAl/g).

Natrium-Bestimmung:

0,1320 g verbrauchen 9,2 ccm n/10 Salzsäure (6,97 mAtNa/g).

Alkoholyse:

0,1279 g liefern 74 Nccm Methan und 2,25 Nccm Pentene (MS).

Al : Na : CH_4 : C_5H_{10}
 Gef. 1 : 0,928 : 3,46 : 0,1

12.2. Mit Kaliumamalgam und Triäthylaluminium

Zu 1200 g 0,41proz. Kaliumamalgam (132 mAt K) wurden 30 g (4 mmol) Isopren gegeben. 15,1 g (132,4 mmol) AlEt_3 wurden bei 20° unter kräftigem Rühren während 4 Stdn. zugetropft. Nach 20 Stdn. blieb die Konzentration von K im Amalgam konstant (0,08%). Nicht umgesetztes Isopren wurde vom ausgefallenen weißen Pulver (manchmal grau) getrennt. Das Produkt wurde in 100 ccm Benzol gelöst, vom Amalgam getrennt und nach Abde-

stillieren des Benzols 24 Stdn bei $80^{\circ}/0,001$ Torr getrocknet. Es wurden 13,6 g (XI) erhalten, was einer Ausbeute von 98,9 %, bezogen auf umgesetztes Kalium, entspricht.

Aluminium-Bestimmung:

0,1246 g verbrauchen 6,75 ccm n/10 Komplexon-Lösung (5,42 mAtAl/g).

Kalium-Bestimmung:

0,2419 g verbrauchen 12,9 ccm n/10 Salzsäure (5,33 mAtK/g).

$K_2Al_2C_{17}H_{38}$ (374)	Ber.	Al	14,4	K	20,8
(XI)	Gef.	Al	14,65	K	20,8

Hydrolyse:

0,1464 g liefern 53,7 Nccm Äthan und 3,66 Nccm Penten (KS).

Ber. 52,6 Nccm Äthan, 8,76 Nccm Pentene.

Al : Na : C_2H_6 : C_5H_{10}

Ber. 1 : 1 : 3 : 0,5

Gef. 1 : 0,99 : 3,02 : 0,207

12.3. Mit Natrium und Triäthylaluminium in Benzol

Zu 10,3 g (90,4 mMol) $AlEt_3$ in 50 ccm Benzol wurden 5,5 g (80,6 mMol) Isopren und anschließend 1,9 g (82,6 mAt) Natrium in mehreren Portionen während 24 Stdn. gegeben. Die Reaktion wurde unter Rühren 3 Tage bei 20° gerührt. Die Reaktionsmischung bestand aus zwei flüssigen Phasen. Nach der Trennung wurde die untere Phase mit 150 ccm Benzol in drei Portionen gewaschen. Die benzolische Lösung wurde zu der oberen Phase gegeben. Nach Abdestillieren des Benzols von der oberen Phase und Trocknen bei $80^{\circ}/0,001$ Torr erhielt man 7,0 g eines glasartigen Stoffes, was

einer Ausbeute von 44,1 %, bezogen auf eingesetztes Na, entspricht.

Aluminium-Bestimmung:

0,0849 g verbrauchen 4,95 ccm n/10 Komplexon-Lösung (5,82 mAtAl/g).

Natrium-Bestimmung:

0,1217 g verbrauchen 6,3 ccm n/10 Salzsäure (5,2 mAtNa/g).

Ber. Al 16,0 Na 13,65

Gef. Al 15,71 Na 11,9

Hydrolyse:

0,0609 g liefern 22,2 Nccm Äthan und 1,84 Nccm Pentene (MS).

	Al	:	Na	:	C ₂ H ₆	:	C ₅ H ₁₀
Ber.	1	:	1	:	3	:	0,5
Gef.	1	:	0,9	:	2,8	:	0,234

NMR-Spektrum:

¹H-NMR-Spektrum (60 MHz, TMS als innerer Standard, Lösung in Benzol)

Protonen	1 H _A	4 H _B	3 H _C	18 H _E	12 H _D
τ [ppm]	4,52 : 5,10		8,64	10,29	
Intensitäts- verhältnis	1		25,2	11,8	

IR-Spektrum: (Benzol)

C=C Valenzschwingung bei 1590 cm⁻¹

Aus der unteren Phase wurde Benzol abdestilliert, anschließend 24 Stdn. bei 80°/0,001 Torr getrocknet. Es wurden 8,4 g eines

glasartigen Stoffes erhalten. Die Ausbeute betrug 58,7 %, bezogen auf eingesetztes Na.

Aluminium-Bestimmung:

0,1860 g verbrauchen 5,9 ccm n/10 Komplexon-Lösung (5,43 mAtAl/g).

Natrium-Bestimmung:

0,1249 g verbrauchen 7,2 ccm n/10 Salzsäure (5,77 mAtNa/g)

Gef.	Al	14,66	Na	13,25
------	----	-------	----	-------

Hydrolyse:

0,1863 g liefern 61,7 Nccm Äthan und 5,96 Nccm Pentene (MS).

	Al	:	Na	:	C ₂ H ₆	:	C ₅ H ₁₀
Ber.	1	:	1	:	3	:	0,5
Gef.	1	:	1,06	:	2,72	:	0,263

13. Reaktion von Trimethylaluminium, Natrium und Piperylen

Zu 15 g (208 mmol) AlMe₃ wurden 40 ccm THF und 7,6 g (112 mmol) Piperylen gegeben. 3,8 g (165 mAt) Natrium wurden portionsweise während 24 Stdn. zugegeben. Unter kräftigem Rühren wurde die Reaktion zwei Tage bei 0° und weitere 24 Stdn. bei 20° geführt. Die klare Lösung wurde von nicht umgesetztem Na (0,4 g = 17,4 mAt) abfiltriert, überschüssiges THF und AlMe₃.THF wurden abdestilliert, zuletzt bei 80°/0,001 Torr. Es wurden 23 g weißes Pulver erhalten, was einer Ausbeute von 86,2 %, bezogen auf eingesetztes Na, entspricht.

Gef.	Al	19,55	Na	14,23
------	----	-------	----	-------

Das Produkt war in Diäthyläther leicht löslich. Die Substanz wurde 16 Stdn. mit heißem Benzol extrahiert. Man erhielt 17,1 g in Benzol unlösliches Pulver als Extraktionsrückstand.

Aluminium-Bestimmung:

0,1194 g verbrauchen 7,85 ccm n/10 Komplexon-Lösung (6,58 mAtAl/g)

Natrium-Bestimmung:

0,1355 g verbrauchen 9,2 ccm n/10 Salzsäure (6,69 mAtNa/g).

Gef. Al 17,79 Na 15,4

Hydrolyse:

10,5 g wurden in Diglyme hydrolysiert. Es wurden 479,5 Nccm Methan und 35 Nccm Pentene erhalten (MS). In der Kühlfalle blieben 1,6 g Flüssigkeit folgender Zusammensetzung (GC 4):

0,2 % Penten-(1)	}	= 15,75 mMol (1,5 mMol/g)
37,3 % Penten-(2)-cis		
31,4 % Penten-(2)-tr		

Gef. Al : Na : CH₄ : C₅H₁₀ = 1 : 1,01 : 3,1 : 0,25

IR-Spektrum: (KBr Preßling)

C=C Valenzschwingung bei 1575 cm⁻¹

Aus dem Extrakt wurde Benzol abdestilliert und der Rückstand anschließend 6 Stdn. bei 50°/0,001 Torr getrocknet. Als Rückstand blieben 5,5 g weißes Pulver.

Gef. Al 17,95 Na 12,55

Hydrolyse:

0,3640 g liefern 156 Nccm Methan und 12,6 Nccm Pentene (MS).

Gef. Al : Na : CH₄ : C₅H₁₀ = 1 : 0,825 : 2,7 : 0,22

14. Reaktion von Trimethylaluminium, Natrium und 2,3-Dimethylbutadien-(1,3)

Zu 13,9 g (193 mMol) AlMe_3 wurden nacheinander 50 ccm THF und 13 g 96-proz. (152 mMol) 2,3-Dimethylbutadien-(1,3) getropft. 4,4 g (191 mAt) Natrium wurden portionsweise während 48 Stdn. zu- gegeben und bei 20° zehn Tage gerührt. Die helle Lösung wurde von nicht umgesetztem Natrium (0,4 g = 17,4 mAt) getrennt. Überschüs- siges AlMe_3 .THF und THF wurden abdestilliert, zuletzt bei $80^\circ/0,001$ Torr. Der Destillationsrückstand wurde 10 Stdn. mit Benzol extrahiert. Nach dem Trocknen bei $80^\circ/0,001$ Torr erhielt ich 24,2 g weißes Pulver, was einer Ausbeute von 88,1 %, bezogen auf umgesetztes Natrium, entspricht.

Aluminium-Bestimmung:

0,1181 g verbrauchen 7,65 ccm n/10 Komplexon-Lösung (6,48 mAtAl/g)

Natrium-Bestimmung:

0,1331 g verbrauchen 8,4 ccm n/10 Salzsäure (6,31 mAtNa/g).

$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{C}_{12}\text{H}_{28}$ (272)	Ber.	Al	19,86	Na	16,91
	Gef.	Al	17,5	Na	14,5

Hydrolyse:

0,2281 g liefern 100,1 Nccm Methan (MS).

16,5 g geben 6,4 g ätherischer Lösung mit folgender Zusammen- setzung (GC 3):

38,1 % 2,3-Dimethylbuten-(1) = 2,8 g (2,07 mMol/g)

5,6 % 2,3-Dimethylbuten-(2)

Al : Na : CH_4 : C_6H_{12}

Ber. 1 : 1 : 3 : 0,5

Gef. 1 : 0,974 : 3,06 : 0,32

15. Reaktion von Triäthylaluminium, Natrium und Myrcen

Zu 696,3 g (2432 mMol) $\text{AlEt}_3 \cdot \text{THF}$ in 600 ccm THF wurden innerhalb von 24 Stdn. 165,5 g (1216 mMol) frisch destilliertes Myrcen getropft und 56 g (2432 mAt) Natrium in kleinen Stücken gegeben. Nach 24 stündigem Rühren bei 20° war der größte Teil des Natriums in Lösung gegangen. Die Lösung wurde von nicht reagiertem Natrium (13 g = 565 mAt) getrennt und eingeeengt, zuletzt bei $100^\circ/0,001$ Torr. Das Destillat wurde auf das Rest-Natrium gegeben und weitere 24 Stdn. gerührt. In dieser Zeit hat jedoch kein Natrium mehr reagiert.

Der Destillationsrückstand wurde mit ca. 400 ccm Benzol aufgeköcht. Nach dem Abkühlen und 6-tägigem Stehen bei 20° fiel kein NaAlEt_4 aus. Zu der benzolischen Lösung wurden 600 ccm Benzin (Kp $60-90^\circ$) getropft und anschließend die ausgefällten Kristalle von der Lösung abfiltriert. Die Kristalle, die sich nach Zutropfen von weiteren 200 ccm zum Filtrat bildeten, wurden nach der Filtration mit der zuerst ausgefallenen Menge vereinigt und bei $20^\circ/0,001$ Torr getrocknet. Es wurden 112,6 g NaAlEt_4 erhalten.

Ausbeute: 37,5 % bezogen auf umgesetztes Natrium.

$\text{NaAlC}_8\text{H}_{20}$ (166)	Ber.	Al	16,25	Na	13,85
	Gef.	Al	15,3	Na	14,30

Alkoholyse:

0,1380 g liefern 68,2 Nccm Äthan (MS).

Ber. 74,6 Nccm Äthan

Gef. $\text{Al} : \text{Na} : \text{C}_2\text{H}_6 = 1 : 1,095 : 3,88$

Vom Filtrat wurden Benzol und Benzin abdestilliert, zuletzt bei $20^{\circ}/0,001$ Torr. Als Rückstand blieben 283,8 g (XIII) (eine sehr viskose, orange Flüssigkeit). Ausbeute: 63,7 %, bezogen auf umgesetztes Natrium.

Aluminium-Bestimmung:

0,2305 g verbrauchen 10,5 ccm n/10 Komplexon-Lösung (4,56 mAtAl/g).

Natrium-Bestimmung:

0,2032 g verbrauchen 9,3 ccm n/10 Salzsäure (4,51 mAtNa/g).

$\text{NaAlC}_{14}\text{H}_{27}$ (245)	Ber. Al	11,05	Na	9,41
(XIII)	Gef. Al	12,30	Na	10,35

Alkoholyse:

0,2110 g liefern 50,6 Nccm Äthan und 1,3 Nccm H_2 (MS).

Ber. 37,1 Nccm Äthan

Gef. Al : Na : C_2H_6 = 1 : 0,99 : 2,35

Hydrolyse:

280 g wurden in 600 ccm Äther gelöst und hydrolysiert. Nach Abdestillieren des Äthers über eine 50 cm Vigreux-Kolonne wurde der Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Die in Wasser unlösliche obere Phase wurde über Nacht mit Natriumsulfat getrocknet. Es wurden 146 g Flüssigkeit folgender Zusammensetzung erhalten (GC 5):

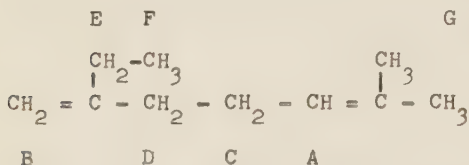
14,3 % Äther

3,8 % 2,6 Dimethyloctadien-(2,7) = 5,5 g = 40 mmol

72,9 % 2-Äthyl-6-methyl-heptadien-(1,5) = 106,5 g = 772 mmol

¹H-NMR-Spektrum

60 MHz, TMS als innerer Standard.



Protonen	1 H _A	2 H _B	2 H _C	2 H _D	2 H _E	6 H _G	3 H _F
τ [ppm]	4,88	5,29		7,96		8,38	8,99
Intensitäts- verhältnis	1,4	1,7		5,9		5,6	3,4

16. Elektrolyse von Alkalitetraalkylaluminium bei Gegenwart von Butadien bzw. Myrcen

16.1 Butadien

Die Elektrolysen wurden in einer Elektrolysezelle aus Glas, die für die Arbeit unter Schutzgas geeignet ist, ausgeführt. Die Zelle wurde mit einem Tieftemperaturkühler (-30°) und einem starken Rührer ausgerüstet. Die Zelle selbst wurde von außen mit einem Schlauch umwickelt, durch welchen mit Wasser gekühltes Aliphatin strömte. Während der Elektrolysen ließen sich auf diese Weise die Temperaturen in der Zelle zwischen 20 und 30° halten.

Folgende Bedingungen wurden für die Elektrolysen gewählt:

	a	b
NaAlR ₄	20 g (120 mMol)	14,3 g (131 mMol)
AlR ₃	27,3 g (240 mMol)	14,4 g (150 mMol)
R	C ₂ H ₅	CH ₃
Butadien	70 ccm	50 ccm
Gew.-Verlust der Al-Anode		2 g (74,2 mAt)
Gew.-Zunahme der Cu-Kathode	0	0
THF	300 ccm	400 ccm
Stromstärke	1,1 - 1,3 Amp.	1 - 1,2 Amp.
Strommenge	6,225 Ah	7,35 Ah
Stromäquivalente	232 mÄq	274 mÄq

a) Nach der Beendigung der Elektrolyse konnten nach dem Abdampfen des THF 275,5 mMol AlEt₃.THF bei 100°/0,001 Torr abdestilliert werden. Als Rückstand blieben 21,3 g Reaktionsprodukt mit folgender Zusammensetzung:

Gef. Al 14,0 (5,2 mAtAl/g); Na 10,15 (4,42 mAtNa/g)

Alkoholyse:

0,4130 g liefern 87,5 Nccm Äthan und 12,45 Nccm Butene (MS).

Gef. Na : Al : C₂H₆ : C₄H₈ = 1,0 : 1,17 : 2,14 : 0,31

b) Nach Beendigung der Elektrolyse wurden aus der Lösung neben THF 190 mMol AlMe₃.THF durch Erhitzen bis auf 100°/0,001 Torr abdestilliert.

Als Rückstand blieben 22 g farbloses Pulver mit folgender Zusammensetzung:

Gef. Al 18,3 (6,78 mAtAl/g); Na 16,35 (7,10 mAtNa/g)

Alkoholyse:

0,4041 g liefern 139 Nccm Methan und 21,2 Nccm Butene (MS).

Gef. Na : Al : CH_4 : C_4H_8 = 1 : 0,955 : 2,27 : 0,337

c) Führt man die Elektrolyse von NaAlEt_4 mit AlEt_3 bei Gegenwart von Butadien unter ähnlichen Bedingungen wie unter a) aber mit Anoden aus Eisen oder Kupfer aus, so kann man in dem Reaktionsprodukt nach Abdestillieren der eingesetzten Menge AlEt_3 .THF durch Hydrolyse einer Probe vom Rückstand keine Butene nachweisen. Mit Eisen-anoden bildet sich während der Reaktion sehr viel Polybutadien.

16.2. Myrcen =====

In einer Elektrolysezelle wurden zu 51,3 g (450 mmol) AlEt_3 und 37,4 g (225 mmol) NaAlEt_4 350 ccm THF und anschließend 69,4 g (510 mmol) frisch destilliertes Myrcen gegeben. Die Anode aus Aluminium und die Kathode aus Eisen hatten eine Oberfläche von je $33,6 \text{ cm}^2$. Der Abstand zwischen den Elektroden war 3,4 cm. Bei einer Spannung von 6 Volt floss durch die Elektrolyt-Lösung ein Strom von 0,4-0,45 Ampere. Nach 12 Ah konnten nach dem THF 83,4 g (448 mmol) AlEt_3 .THF bei 100° (Bad)/0,001 Torr abdestilliert werden. Als glasartiger, fester Rückstand blieben 70,1 g (XIII).

Aluminium-Bestimmung:

0,0870 g verbrauchen 3,75 ccm n/10 Komplexon-Lösung (4,32 mAtAl/g).

Natrium-Bestimmung:

0,0616 g verbrauchen 2,5 ccm n/10 Salzsäure (4,05 mAtNa/g).

NaAlC ₁₄ H ₂₇ (245)	Ber.	Al	11,05	Na	9,41
(XIII)	Gef.	Al	11,65	Na	9,30

Alkoholyse:

0,2585 g liefern 48,1 Nccm Äthan (MS).

Gef. Na : Al : C₂H₆ = 1 : 1,07 : 2,05

17. Reaktion von Trialkylaluminium, Alkalimetall und Cyclopentadien

17.1. Mit Triäthylaluminium und Natrium

Zu 11,5 g (101 mMol) AlEt₃ wurden 55 ccm THF und anschließend 7 g (106 mMol) Cyclopentadien getropft. Portionsweise zugegebenes Natrium reagierte unter Gasentwicklung innerhalb von 40 Stdn. bei -10°. Es entwickelten sich 1074 Nccm (48 mMol) H₂, das sind 96 % d.Th. Aus der Reaktionsmischung wurde das THF abdestilliert, zuletzt bei 20°/0,001 Torr. Es wurden 14,5 g rötliches Pulver mit folgenden Metallgehalten erhalten:

Gef. Al 6,48 Na 16,37

Das Pulver wurde auf eine G-3 Fritte gebracht, mit ca.100 ccm Äther gewaschen und 14 Stdn. bei 20°/0,001 Torr getrocknet. Es wurden 5,3 g NaC₅H₅ erhalten.

Ausbeute: 52,6 % bezogen auf eingesetztes Natrium.

NaC ₅ H ₅ (88)	Ber.	Na	26,18	Al	0
	Gef.	Na	24,2	Al	0,58

Aus dem Filtrat wurde der Äther abdestilliert und nach dem Trocknen des Rückstandes bei $40^{\circ}/0,001$ Torr wurden 8,5 g rötliches Pulver erhalten.

Gef. Al 10,2 Na 11,25

Das Pulver wurde weitere 8 Stdn. bei $90^{\circ}/0,001$ Torr getrocknet.

Gef. Al 9,22 Na 13,01

17.2. Mit Trimethylaluminium und Kalium

Zu 25,2 g (350 mMol) AlMe_3 wurden 100 ccm THF und anschließend 17 g (258 mMol) Cyclopentadien getropft. 7,1 g (182 mAt) Kalium reagieren unter Gasentwicklung bei -20° bis 20° innerhalb 24 Stdn. Es entwickelten sich 1472 Nccm (65,8 mMol) Wasserstoff, das sind 73,2 % d.Th. Die ausgefallenen Kristalle wurden von der Lösung abfiltriert und bei $80^{\circ}/0,001$ Torr getrocknet. Es wurden 12,9 g KC_5H_5 erhalten. Ausbeute: 63,2 %, bezogen auf eingesetztes Kalium.

KC_5H_5 (104)	Ber.	K 37,5	Al 0
	Gef.	K 34,7	Al 0,17

Aus dem Filtrat konnten bei zuletzt $80^{\circ}/0,001$ Torr 54,8 g Destillat mit 13,6 % Al, d.h. mit 79 % des eingesetzten Aluminiums erhalten werden. Als Destillationsrückstand blieben 6,5 g rötliches Pulver mit folgenden Analysenwerten:

Gef. K 28,3 Al 15,0

Alkoholyse:

0,1942 g liefern 77 Nccm Methan und 3,88 Nccm Wasserstoff (MS).

Gef. Al : CH_4 = 1 : 3,17

18. Reaktion von Alkalicyclopentadienyl mit Trialkylaluminium

18.1. Cyclopentadienylnatrium und Trimethylaluminium

Zu 8,7 g NaC_5H_5 (95,7 mAt Na) wurden 21,6 g (300 mMol) AlMe_3 zuge-
getropft und 48 Stdn. bei 50° und 24 Stdn. bei 80° gerührt. Zur
Reaktionsmischung wurden 120 ccm Benzin (Kp $60-90^\circ$) zugegeben.
Nach der Filtration der erhaltenen Suspension und Trocknen bei
 $20^\circ/0,001$ Torr blieben 13,9 g rötlicher Rückstand übrig.

Gef. Na 15,2 (6,62 mAt Na/g)

Al 15,7 (5,82 mAt Al/g)

In dem Benzin-Filtrat konnten 200 mMol AlMe_3 , d.h. 67 %, des
Eingesetzten nachgewiesen werden.

Zu 13,0 g des Rückstandes wurden ca. 80 ccm Äther zugegeben und
die erhaltene Suspension durch eine G-3 Fritte filtriert. Als
Niederschlag blieben nach dem Trocknen bei $20^\circ/15$ Torr 7,6 g
 NaC_5H_5 . Ausbeute: 84,2 %, bezogen auf eingesetztes Natrium.

NaC_5H_5 (88) Ber. Na 26,18 Al 0

Gef. Na 24,35 Al 0,735

Aus dem Äther-Filtrat wurde der Äther abdestilliert, zuletzt
bei $50^\circ/0,001$ Torr. Als Rückstand blieben 2,8 g rötliches Pulver.

Gef. Na 15,0 Al 14,68

18.2. Cyclopentadienylnatrium und Triäthylaluminium

Zu 10 g (109 mAt Na) NaC_5H_5 wurden 22,8 g (200 mMol) AlEt_3 zuge-
tropft. Nach 24-stündigem Rühren bei 50° bildeten sich aus der
Suspension zwei flüssige Phasen. Es wurden ca. 150 ccm Benzin
zugegeben und noch 2 Stdn. bei 80° gerührt. Die ausgefallenen

Kristalle wurden von der Lösung abfiltriert und bei 20°/15 Torr getrocknet. Es wurden 10,3 g NaC_5H_5 erhalten, die praktisch der eingesetzten Menge entsprechen.

NaC_5H_5 (88)	Ber.	Na	26,18	Al	0
	Gef.	Na	24,9	Al	1,68

18.3. Cyclopentadienylkalium und Trimethylaluminium

Die Versuche mit Cyclopentadienylkalium wurden analog zu Versuchen mit Cyclopentadienylnatrium ausgeführt.

Es wurden eingesetzt: KC_5H_5 : 4,5 g (43,2 mAt K), AlMe_3 : 15,8 g (220 mMol). Es wurde zwei Tage bei 50° gerührt, mit Benzin versetzt und filtriert:

Benzin-Filtrat: 137,6 g mit 3,14 % Al, d.s. 72,5 % des eingesetzten Al.

Niederschlag: Nach dem Trocknen bei 20°/15 Torr wurden 7,0 g rötlicher Rückstand erhalten:

Gef.	Al	13,7	(5,08 mAt Al/g)
	K	28,00	(7,19 mAt K/g)

Der Rückstand wurde weitere 48 Stdn. bei 20°/0,001 Torr getrocknet.

Gef.	Al	13,13	K	28,52 %
------	----	-------	---	---------

Es wurde dann auf 90°/0,001 Torr (72 Stdn.) erhitzt, dabei destilliert AlMe_3 ab. Der Rückstand hatte folgende Analysen:

KC_5H_5 (104)	Ber.	K	37,5	Al	0
	Gef.	K	35,5	Al	2,67

18.4. Cyclopentadienylkalium und Triäthylaluminium

Es wurden eingesetzt: 7,9 g (76 mAt K) KC_5H_5 und 19,4 g (170 m Mol) AlEt_3 . Es wurde 48 Stdn. bei 50° gerührt, dann Benzin zugegeben und filtriert:

Benzin-Filtrat: 120,9 g mit 2,39 % Al, d.s. 63 % des eingesetzten Aluminiums.

Niederschlag: Nach dem Trocknen bei $20^\circ/15$ Torr blieben 12,2 g rötliches Pulver zurück.

Gef.	Al	13,15	(4,88 mAt Al/g)
	K	18,2	(4,67 mAt K/g)

Es wurde weitere 3 Tage bei $20^\circ/0,001$ Torr getrocknet, die Analysenwerte sind praktisch unverändert:

Gef.	Al	12,91	K 18,55 %
------	----	-------	-----------

Beim Erhitzen auf $100^\circ/0,001$ Torr konnte Triäthylaluminium abgespalten werden. Der Rückstand hatte nach 4 Tagen Erhitzen folgende Analysenwerte:

Gef.	Al	5,73	K 29,8
------	----	------	--------

19. Reaktion von Triäthylaluminium mit Natrium und Cyclooctatetraen

Zu 101 g (886 mMol) AlEt_3 wurden 150 ccm THF und dann 46,2 g (443 mMol) COT innerhalb von 3 Stdn. getropft. Nach Zugabe von 20,3 g (884 mAt) Na innerhalb von 3 Stdn. wurde nach 20-stündigem Rühren der ausgefallene gelbgrüne Niederschlag von der rotbraunen THF-Lösung abfiltriert. Das Filtrat ließ ich weitere 24 Stdn. mit nicht umgesetztem Natrium reagieren.

Der Niederschlag wurde mit Äther gewaschen, bis der Waschäther nur noch wenig gefärbt ablief. Nach dem Trocknen bei $80^{\circ}/0,001$ Torr erhielt man 37,7 g (XIV).

Ausbeute: 68,7 %, bezogen auf umgesetztes Natrium.

$\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_8$ (150)	Ber.	Al	O	Na	30,7
(XIV)	Gef.	Al	O	Na	29,6

Nach der Trennung vom nicht umgesetzten Natrium (4,1 g = 178 mAt) wurde der Niederschlag von der THF-Lösung abfiltriert. Der Niederschlag gab mit ca. 400 ccm Äther eine gelbe Lösung, aus der nach einiger Zeit farblose Nadeln ausfielen. Die Lösung wurde auf die Hälfte eingeeengt und filtriert. Als Frittenrückstand blieben 12,3 g (XIV). 3 THF. Ausbeute: 9,84 %, bezogen auf umgesetztes Natrium.

$\text{Na}_2\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_3$ (366)	Ber.	Na	12,55
(XIV . 3 THF)	Gef.	Na	12,95

Aus dem THF-Filtrat konnten bei $120^{\circ}/0,001$ Torr 111 g (591 mMol) AlEt_3 .THF abdestilliert werden. Als Rückstand blieben 26 g dunkelgraugrünes Pulver. Ausbeute 14,7 %, bezogen auf umgesetztes Natrium.

Gef.	Al	11,17	Na	9,2
------	----	-------	----	-----

Das Pulver wurde in eine Extraktionshülse gebracht und mit heißem Benzol extrahiert. Nach dem Abkühlen fielen aus dem grünbraunen Benzol-Extrakt Kristalle aus, die von der Lösung abfiltriert und bei $20^{\circ}/0,001$ Torr getrocknet wurden. Es wurden 5,5 g NaAlEt_2 erhalten. Ausbeute: 5 %, bezogen auf umgesetztes Natrium.

$\text{NaAlC}_8\text{H}_{20}\text{O}$ (166)	Ber. Al	16,27	Na	13,85
	Gef. Al	15,7	Na	14,8

$$\text{Gef. Al : Na : C}_2\text{H}_6 = 1 : 1,1 : 3,84$$

20. Reaktion von Dinatriumcyclooctatetraen mit Trialkylaluminium

20.1. Mit Trimethylaluminium in THF

7,5 g (50 mmol) Na_2COT und 7,2 g (100 mmol) AlMe_3 in 100 ccm THF wurden 25 Stdn. bei 60° gerührt. Nach der Filtration blieben als Frittenrückstand 13,8 g (XIV).3 THF, das sind 74,8 % der eingesetzten Menge an Natriumsalz.

$\text{Na}_2\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_3$ (366)	Ber. Na	12,55	Al	0
(XIV).3 THF	Gef. Na	12,9	Al	0

Nach 24-stündigem Trocknen bei $20^\circ/0,001$ Torr konnte aus (XIV).3 THF das THF abgespalten werden. Es wurden 6,1 g (XIV) erhalten.

$\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_8$ (150)	Ber. Na	30,7
(XIV)	Gef. Na	29,4

Das Filtrat, eine dunkelgrüne Lösung, wurde nicht weiter untersucht.

20.2. Mit Triäthylaluminium in Benzol

20 g (133 mmol) Na_2COT und 57 g (500 mmol) AlEt_3 wurden in 250 ccm Benzol 20 Stdn. bei 75° gerührt. Aus der tiefgelbbraunen Lösung konnten nach dem Abdampfen des Benzols bei $100^\circ/0,001$ Torr 18,2 g Destillat mit 20,1 % Al gewonnen werden. Das

entspricht 135 mMol AlEt_3 , d.h. 27 % des Eingesetzten. 45 g tief brauner, viskoser Rückstand wurden mit ca. 1,5 l Benzin (Kp 50-90°) gewaschen. Aus dem Benzin-Filtrat wurde zunächst Benzin abdestilliert, bei 90°/0,001 Torr wurden 25,1 g Destillat mit 6,6 Al, d.h. 12,2 %, des Eingesetzten erhalten. Die vereinigten Rückstände wurden in 200 ccm Benzol suspendiert, filtriert und bei 60°/0,001 Torr getrocknet. Man erhielt 6,4 g gelbbraunes Pulver mit folgenden Analysewerten:

Gef.	Na	26,7	Al	5,0
------	----	------	----	-----

Nach dem Einengen des dunkelbraunen Benzol-Filtrates und Trocknen bei 20°/0,001 Torr blieben als Rückstand 20,4 g hochviskose, braune Flüssigkeit.

Gef.	Na	10,0	Al	16,6
------	----	------	----	------

Nach dem Trocknen bei 80°/0,001 Torr sind die Werte unverändert:

Gef.	Na	10,8	Al	16,9
------	----	------	----	------

21. Reaktion von Trimethylaluminium, Kalium und Cyclo-octadien-(1,3)

21.1. In THF

Zu 36,7 g (510 mMol) AlMe_3 wurden 200 ccm THF und anschließend 26,3 g 97,4 proz. (250 mMol) COD-(1,3) getropft. Nach dem Abkühlen auf 0° wurden 19,5 g (500 mAt) Kalium in kleinen Portionen unter kräftigem Rühren zugegeben. Innerhalb von 90 Min. reagierte die Hälfte des Kaliums. Die andere Hälfte reagierte innerhalb weiterer 3 Stdn. Es wurde insgesamt 15 Stdn. bei 0° gerührt und das ausgefallene weiße Pulver von der Lösung über eine G3-Fritte getrennt. Die Mutterlauge wurde auf 2/3 eingeeengt und die dabei ausfallenden Kristalle filtriert und mit der ersten

Menge vereinigt. Nach dem Trocknen bei $80^{\circ}/0,001$ Torr wurden 30,3 g weißes Pulver erhalten. Ausbeute: 37,3 %, bezogen auf eingesetztes Kalium.

Gef. Al 16,62 K 24,01

Alkoholyse:

0,3383 g liefern 144,2 Nccm Methan (MS).

Gef. Al : K : CH_4 = 1 : 1 : 3,09

Zu 26,4 g (164 mmol) dieses Pulvers wurden 100 cm Äther zugegeben und die Mischung über Nacht stehen gelassen. Ungelöstes wurde über eine G4-Fritte von der ätherischen Lösung getrennt. Nach dem Trocknen bei $80^{\circ}/0,001$ Torr erhielt man 16,1 g KAlMe_4 .

$\text{KAlC}_4\text{H}_{12}$ (126)	Ber.	Al 21,4	K 30,95
	Gef.	Al 19,5	K 30,55

Alkoholyse:

0,2128 g liefern 129,5 Nccm Methan (MS).

Ber. 151,2 Nccm Methan

Aus dem Filtrat wurden nach Abdestillieren des Äthers bei $60^{\circ}/0,001$ Torr 11 g (XV) als farbloses Pulver erhalten. Ausbeute: 8,11 %, bezogen auf eingesetztes Kalium.

$\text{KAlC}_{16}\text{H}_{28}$ (282)	Ber.	Al 9,57	K 13,84
(XV)	Gef.	Al 9,07	K 14,35

Aus dem THF-Filtrat wurden nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels, zuletzt bei $80^{\circ}/0,001$ Torr, 56,8 g weißes Pulver erhalten. Ausbeute: 58,4 %, bezogen auf eingesetztes Kalium.

Gef. Al 13,52 K 20,1

Alkoholyse:

0,3698 g liefern 112 Nccm Methan (MS):

Gef. Al : K : CH₄ = 1 : 1,025 : 3,04

Zu 55,9 g dieses Produktes (288 mAt K) wurden 300 ccm Äther gegeben und die ätherische Lösung vom Unlöslichen über eine G4-Fritte getrennt. Es wurden 23,3 g noch Äther enthaltendes KAlMe₄ erhalten. Ausbeute 33,5 %, bezogen auf eingesetztes Kalium.

Gef. Al : K : CH₄ = 1 : 1,038 : 4,02

KAlMe₄ · 0,25 Et₂O (145)

Ber. Al 18,60 K 27,0

Gef. Al 18,69 K 28,0

Nach Abdestillieren des Äthers aus dem Filtrat wurde das erhaltene weiße Pulver auf eine G4-Fritte gebracht und mit 300 ccm Benzol gewaschen. Nach dem Trocknen bei 60°/0,001 Torr blieben 12,5 g (XV). Ausbeute: 10 %, bezogen auf umgesetztes Kalium.

Aluminium-Bestimmung:

0,1224 g XV verbrauchen 4,5 ccm n/10 Komplexon-Lösung (3,68 mAt/g).

Kalium-Bestimmung:

0,1119 g XV verbrauchen 5,3 ccm n/10 Salzsäure (4,02 mAt K/g).

KAlC ₁₆ H ₂₈	(282)	Ber.	Al 9,57	K 13,84
(XV)		Gef.	Al 9,94	K 15,7

Alkoholyse:

0,3411 g XV liefern 8,08 Nccm Methan (MS).

Ber. 0,0 Nccm Methan

Hydrolyse:

2,2 g XV liefern nach der Hydrolyse 8,85 g ätherischer Lösung (GC):

82,1 % Äther

17,1 % Cycloocten = 1,51 g = 13,78 mmol (6,27 mmol/g)

	Al	:	K	:	CH ₄	:	Cycloocten
Ber. für (XV)	1	:	1	:	0	:	2
Gef.	1	:	1,09	:	0,028	:	1,7

IR-Spektrum (KBr-Preßling)

C=C Valenzschwingung bei 1580 cm⁻¹

NMR-Spektrum

¹H-NMR-Spektrum (60 MHz, TMS als innerer Standard, Lösung in Octadeuterotetrahydrofuran)

Protonen:	2 H _A	2 H _B	2 H _C	2 H _D	16 H _F
τ [ppm]	4,04		9,20	9,54	8,42

Intensitäts-Verhältnis:

Nach Abdestillieren des Benzols aus dem Filtrat zuletzt bei 80°/0,001 Torr wurden 13,3 g farblores Pulver erhalten. Die Substanz ist nicht einheitlich, da man auch nach mehreren Versuchen keine übereinstimmenden Werte für Al und K gewinnen konnte. Es gelang aber auch keine weitere Trennung.

Bilanz: Es wurden gewonnen:

39,4 g KAlMe₄, d.s. 58,7 %, bezogen auf das eingesetzte K; 23,5 g (XV), die 18,16 % des eingesetzten K enthalten und 13,3 g eines nicht definierten Stoffes.

21.2. In Äther

Es wurde unter den gleichen Bedingungen, wie unter a) beschrieben, gearbeitet.

Eingesetzt wurden: 36,0 g (500 mMol) AlMe_3 , 65 ccm Äther, 26,3 g (250 mMol) 97,4 proz. COD-1,3 und 19,5 g (500 mAt) Kalium. Nach 24 Stdn. Rühren bei 0° haben 3,8 g (97,5 mAt) Kalium nicht reagiert. Ausgefallener Niederschlag wurde von der Lösung abfiltriert und mit ca. 150 ccm Äther gewaschen.

Rückstand: Nach dem Trocknen bei $80^\circ/0,001$ Torr wurden 40,6 g KAlMe_4 erhalten. Ausbeute: 75,3 %, bezogen auf umgesetztes Kalium.

Ber.	Al	21,14	K	30,95
------	----	-------	---	-------

Gef.	Al	19,18	K	29,08
------	----	-------	---	-------

Filtrat: Aus dem Filtrat wurde der Äther abdestilliert, zuletzt bei $80^\circ/0,001$ Torr. Die erhaltenen 38,3 g farbloses Pulver wurden auf eine Fritte gebracht und mit ca. 200 ccm Benzol gewaschen. Nach dem Trocknen bei $80^\circ/0,001$ Torr blieben 7,0 g XV. Ausbeute: 6,75 %, bezogen auf umgesetztes Kalium.

Ber. für (XV)	Al	9,57	K	13,84
---------------	----	------	---	-------

Gef.	Al	9,96	K	15,05
------	----	------	---	-------

Das IR- und NMR-Spektrum waren identisch mit dem auf S.125 beschriebenen.

Nach dem Abdestillieren des Benzols aus dem Filtrat wurden 24,1 g weißes Pulver erhalten. Genau wie unter a) beschrieben ist diese Substanz uneinheitlich. Es konnte ebenfalls keine Trennung erreicht werden.

Bilanz: Es wurden gewonnen

40,6 g KAlMe_4 , d.s. 75,3 % vom eingesetzten K,

7,0 g XV, die 6,75 % des eingesetzten K enthalten,

24,1 g konnten nicht weiter aufgeklärt werden.

GC - Bedingungen

	(GC 1)	(GC 2)
Säule	3 m	50 m
Stationäre Phase	CW 20 M, 3% auf Embacel	DC 200
Temperatur	50 - 240°, 5°/min.	120°
Detektor	FID	FID
Trägergas	Argon	Argon
	(GC 3)	(GC 4)
Säule	100 m	10 m
Stationäre Phase	Squalan	DPN
Temperatur	70°	0°
Detektor	FID	FID
Trägergas	Argon	Argon
	(GC 5)	
Säule	50 m	
Stationäre Phase	Squalan	
Temperatur	80°	
Detektor	FID	
Trägergas	Argon	

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1. H. Lehmkuhl
Angew. Chem. 77, 623 (1965)
Tetrahedron Letters 2811 (1966)
Liebigs Ann. Chem. 719, 20 (1969)
2. F. Hein u. Mitarb.
Z. anorg. allg. Chem. 141, 161 (1924)
3. H. Lehmkuhl
unveröffentlichte Versuche
4. E. Hückel
Z. Phys. 70, 204 (1931); 72, 310 (1931);
76, 628 (1932); 83, 632 (1933)
Intern. Conf. on Physics, London 1934, Vol II, S. 9,
The Phys. Society, London 1935
5. A. Macoll
Nature [London] 163, 178 (1949)
6. A. Streitwieser
Molecular Orbital Theory for organic Chemists,
S. 177, 178, J. Wiley, New York 1962
7. E.B. Baker u. H.H. Sisler
J. Amer. Chem. Soc. 75, 5193 (1953)
8. N.D. Scott
Amer. Pat. 2181771 (1939); C.A. 34, 2104 (1940)
M. Schwarz, M. Levy u. R. Milkovich
J. Amer. Chem. Soc. 78, 2656 (1956)

9. C.E. Frank, J.R. Leebrick, L.F. Moormeier,
J.A. Scheben u. O. Homberg
J. Org. Chem. 26, 307 (1961)
10. H. Lehmkuhl u. K. Ziegler, Houben-Weyl,
Präparative Methoden der Organischen Chemie, im Druck
11. G. Wittig u. D. Wittenberg
Liebigs Ann. Chem. 606, 1 (1957)
12. H. Lehmkuhl
Angew. Chem. 75, 1090 (1963)
Liebigs Ann. Chem. 719, 23 (1969)
13. L.I. Zakharkin u. V.V. Gabrilenko
Zhur. obsc. Chim. 32, 689 (1962)
J. Gen. Chem. USSR 32, 688 (1962)
14. D.R. Weyenberg, L.H. Toporcer u. A.E. Bey
J. Org. Chem. 30, 4096 (1965)
15. W. Schlenk, J. Appendroth, A. Michael u. A. Thal
Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 473 (1914)

M. Schwarz
Makromolekulare Chem. 35, 132 (1960)
16. W. Schlenk u. E. Bergmann
Liebigs Ann. Chem. 463, 71 (1928)
17. L.J. Smith u. H.H. Hoehn
J. Amer. Chem. Soc. 63, 1184 (1941)
18. E. Bergmann u. Mitarb.
Liebigs Ann. Chem. 487, 155 (1931); 500, 118 (1933)

19. G. Wilke u. H. Müller
Chem. Ber. 89, 444 (1956)
20. G. Zweifel u. R.B. Steele
J. Amer. Chem. Soc. 89, 5085 (1967)
- 20a G. Binger, G. Benedikt, G.W. Rotermund, R. Köster
Liebigs Ann. Chem. 717, 21 (1908)
21. E. Hüther
unveröffentlichte Versuche
22. H. Lehmkuhl
Angew. Chem. 78, 675 (1966)
23. K. Ziegler
Angew. Chem. 49, 499 (1936)
24. K. Ziegler, L. Jakob, H. Wolthan u. A. Wenz
Liebigs Ann. Chem. 511, 64 (1934)
K. Ziegler, E. Häffner u. H. Grimm
Liebigs Ann. Chem. 528, 101 (1937)
25. C.E. Frank u. W.E. Foster
J. Org. Chem. 26, 303 (1961)
26. A. Misonou u. J. Ogata
Nippon Kagaku Zasshi 84, 674 (1963)
C. A. 60, 474 (1964)
27. D.R. Weyenberg, L. Toporcer u. L. Nelson
J. Org. Chem. 88, 1975 (1968)
28. V.F. Mironov, u. T.K. Gar
Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 524 (1963);
802 (1963); 740 (1965); 855 (1965); 453 (1966)

29. W.R. McClellan, H.H. Hoehn, H.N. Cripps,
E.L. Muetterties u. B.W. Howk
J. Amer. Chem. Soc. 83, 1601 (1961)
H.D. Kaesz, R.B. King u. F.G.A. Stone
Z.Naturforsch. 156, 682 (1960)
30. L.J. Bellamy
Ultrarot Spektrum und chemische Konstitution, S. 29,
1. Aufl., Steinkopf, Darmstadt 1955
31. E.J. Lanpher
J. Amer. Chem. Soc. 79, 5578 (1957)
32. B. Gross
Bull. Soc. chim. France 1967, 3605
33. K.H. Thiele u. P. Zdunneck
J. organometal. Chem. 4, 10 (1965)
34. G. Wilke u. Mitarb.
Angew. Chem. 78, 157, 161 (1966)
35. H. Lehmkuhl
Liebigs Ann. Chem. 719, 29 (1968)
36. C. Agami, M. Andr  c-Taussig u. C. Prévost
Bull. Soc. chim. France 1966, 2596
37. J.J. Eisch u. G. Husk
J. organometal. Chem. 4, 415 (1965)
38. L.I. Zakharkin u. O. Oklobystin
Izvest. Akad. Nauk SSSR 1278 (1958)
C.A. 53, 4115 (1959)

39. H. Lehmkuhl
Liebigs Ann. Chem. 719, 40 (1968)
40. N.L. Bauld
J. Amer. Chem. Soc. 84, 4347 (1962)
41. R. Hoffmann u. R.A. Olofson
J. Amer. Chem. Soc. 88, 943 (1966)
42. N.L. Bauld
J. Amer. Chem. Soc. 84, (1962)
43. D.H. Levy u. R.J. Myers
J. Chem. Physics 41, 1062 (1964)
44. H. Lehmkuhl u. H.D. Kobs
Liebigs Ann. Chem. 719, 11 (1968)
45. H. Lehmkuhl u. W. Grimme
Liebigs Ann. Chem. 719, 1 (196)
46. E. Bonitz
Angew. Chem. 67, 525 (1955)
Z.analyt. Chem. 186, 206 (1962)
47. T. Midgley u. A.L. Henne
J. Amer. Chem. Soc. 51, 1293 (1929)
48. G. Dupont u. V. Desreux.
C.r. 203, 623 (1936)
49. G. Dupont u. V. Desreux
C.r. 203, 733 (1936)
50. N. Sheppard u. G.B.B.M. Sutherland
J. Chem. Soc. [London] 1947, 1540

51. K. Ziegler, H. Lehmkuhl u. W. Grimme
Dtsch. Bundes-Pat 1114330 (1959); C.A. 56, 4524 (1962)
Dtsch. Bundes-Pat 1144490 (1961); C.A. 58, 9880 (1963)
Dtsch. Bundes-Pat 1146258 (1961); C.A. 58, 13458 (1963)
52. J. Thiele
Ber.dtsch. chem. Ges. 34, 68 (1901)
53. G.Wilkinson, F.A. Cotton u. J.M. Birmingham
J. inorg. nuclear Chem. 2, 95 (1956)
54. R.B. King u. F.G.A. Stone
Inorg. Synthesis 7, 99 (1963)
55. K. Ziegler, R. Köster, H. Lehmkuhl u. K. Reinert
Liebigs Ann. Chem. 629, 33 (1960)
56. W.Reppe, O. Schlichtring, K. Klager u. T. Joepel
Liebigs Ann. Chem. 560, 1 (1948)
57. A.C. Cope u. F.A. Hochstein
J. Amer. Chem. Soc. 72, 2515 (1950)
58. T. J. Katz
J. Amer. Chem. Soc. 82, 3784 (1960)
59. K. Suga u. Sh. Watanabe
Tetrahedron Letters [London] 1966, 2527
60. K. Ziegler, H.Gellert, H.Martin, K.Nagel u. J.Schneider
Liebigs Ann. Chem. 589, 113 (1954)
61. L.I. Smith u. M.M. Falkof
Organic Synthesis 22, 50 (1948)

Seite	Zeile	falsch	richtig
10	Formel (C)	K ⁺	K ²⁺
12	1	Triäthylaluminium	Triäthylaluminium
13	8	alkali-anthracen	Alkali-anthracen
19	5	Tabelle 6 (S.)	Tabelle 6 (S. 38)
22	8	δ-Allyl-manganpentacarbonyl	δ-Allyl-manganpentacarbonyl
24	4	π-Butadien-eisentricarbonyl ³³⁾	π-Butadien-eisentricarbonyl ^{33a)}
24	10	(s. S.)	(s. S. 29)
29	6	Primären	primären
29	7	Tri-sek.-Propylaluminium	Tri-sek.-propylaluminium
41	Formel(35)	3 _x Hg	3x Hg
43	11	elektroaffinen	elektronenaffinen
48	Formel(43)	Na ⁺ [Al(CH ₃) ₄]	Na ⁺ [Al(CH ₃) ₄]
51	14	2-Methyl-6-äthyl-heptadien-(2,6)	2-Äthyl-6-methyl-heptadien-(1,5)
55	19	2-Methyl-6-methylen-octen-(2)	2-Äthyl-6-methyl-heptadien-(1,5)
125	16	Intensitäts-Verhältnis:	Intensitäts-Verhältnis s.S. 61

L e b e n s l a u f

Am 16. Juli 1941 wurde ich in Beograd als Sohn von Milorad Čuljković und seiner Ehefrau Branka, geb. Vukojičić, geboren. Von 1948 bis 1952 besuchte ich die Volksschule in Beograd. Anschließend wechselte ich auf das Realgymnasium in Beograd über, wo ich die Reifeprüfung ablegte.

Von 1960 an studierte ich Chemie an der Technologischen Fakultät Beograd und legte die Diplom-Prüfung im Juni 1965 ab.

Seit Februar 1966 bin ich am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim-Ruhr mit der Anfertigung meiner Doktorarbeit beschäftigt.

